



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA E DE COMPUTAÇÃO**

GLAUCIO PEDRO DE ALCANTARA

**SENSOR DE UMIDADE BASEADO EM ZEOLITA PARA APLICAÇÃO SOB
CONDIÇÕES AMBIENTAIS**

**HUMIDITY SENSOR BASED ON ZEOLITE FOR APPLICATION UNDER
ENVIRONMENTAL CONDITIONS**

**CAMPINAS
2018**



GLAUCIO PEDRO DE ALCANTARA

SENSOR DE UMIDADE BASEADO EM ZEOLITA PARA APLICAÇÃO SOB
CONDIÇÕES AMBIENTAIS

HUMIDITY SENSOR BASED ON ZEOLITE FOR APPLICATION UNDER
ENVIRONMENTAL CONDITIONS

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Elétrica, na Área de Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica.

Thesis presented to the School of Electrical and Computer Engineering of the University of Campinas in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor, in the area of Electronics, Microelectronics and Optoelectronics.

Orientador: Prof. Dr. FABIANO FRUETT

Co-orientador: Prof. Dr. CID MARCOS GONÇALVES DE ANDRADE (Universidade Estadual de Maringá)

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL
TESE DEFENDIDA PELO ALUNO GLAUCIO PEDRO DE
ALCANTARA, E ORIENTADA PELO(A) PROF(A).
DR(A). FABIANO FRUETT

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): Não se aplica.

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

AL16s Alcantara, Glaucio Pedro de, 1974-
Sensor de umidade baseado em zeólita para aplicação sob condições ambientais / Glaucio Pedro de Alcantara. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Fabiano Fruett.
Coorientador: Cid Marcos Gonçalves de Andrade.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.

1. Umidade relativa. 2. Sensor. 3. Zeolitas. I. Fruett, Fabiano, 1970-. II. Andrade, Cid Marcos Gonçalves de. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Humidity sensor based on zeolite for application under environmental conditions

Palavras-chave em inglês:

Humidity

Sensor

Zeolite

Área de concentração: Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica

Titulação: Doutor em Engenharia Elétrica

Banca examinadora:

Fabiano Fruett [Orientador]

José Alexandre Diniz

Leandro Tiago Manêra

Ricardo Toshinori Yoshioka

Nádia Regina Camargo Fernandes Machado

Data de defesa: 12-03-2018

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Elétrica

COMISSÃO JULGADORA – TESE DE DOUTORADO

Candidato: Glaucio Pedro de Alcantara
RA:026380

Data da Defesa: 12 de Março de 2018

Título da Tese: “SENSOR DE UMIDADE BASEADO EM ZEOLITA PARA APLICAÇÃO SOB CONDIÇÕES AMBIENTAIS”

Título em outro idioma: “HUMIDITY SENSOR BASED ON ZEOLITE FOR APPLICATION UNDER ENVIRONMENTAL CONDITIONS”

Prof. Dr. Fabiano Fruett (presidente, FEEC/UNICAMP)
Prof. Dra. Nádia Regina Camargo Fernandes Machado (DEQ/UEM)
Prof. Dr. Ricardo Toshinori Yoshioka (DH/IPELDORADO)
Prof. Dr. José Alexandre Diniz (FEEC/UNICAMP)
Prof. Dr. Leandro Tiago Manera (FEEC/UNICAMP)

A ata de defesa, com as respectivas assinaturas dos membros da Comissão Julgadora, encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

DEDICATÓRIA

Hoje digo: Graças te dou, ó Senhor, porque, ainda que te iraste contra mim, a tua ira se retirou e tu me consolaste. Eis que Deus é a minha salvação, confiarei e não temerei, porque Ele é a minha força e meu cântico. Ele se tornou a minha salvação. Vós com alegria tirareis águas das fontes da salvação. Direis naquele dia: “Dai graças ao Senhor, invocai o seu nome, tornai manifestos os seus feitos entre os povos; lembrai que é excelso o seu nome”. Cantai louvores ao Senhor, porque fez coisas grandiosas; saiba-se isto em toda a terra. Exulta e jubila, ó habitante de Sião, porque grande é o santo de Israel no meio de ti.

Dedico este trabalho àquele que, de maneira louca aos olhos deste mundo, fez de um medíocre, desprovido de sabedoria, de força e de riquezas como eu, um doutor. E mesmo sendo eu ínfimo e, menos que nada, me amou e me escolheu...como divinamente mencionado no excerto da primeira epístola aos Coríntios, no seu capítulo 1 de versos 26 – 31: “Mas Deus escolheu as coisas loucas deste mundo para confundir as sábias; e Deus escolheu as coisas fracas deste mundo para confundir as fortes; e Deus escolheu as coisas vis deste mundo e as desprezíveis, e as que não são, para aniquilar as que são; para que nenhuma carne se glorie perante Ele. Mas, vós sois dEle, em Jesus Cristo, o qual para nós foi feito por Deus sabedoria, e justiça, e santificação e redenção; para que, como está escrito: Aquele que se gloria gloria-se no Senhor.”

Portanto, parafraseando ao rei Davi no livro de Salmos 46, glorifico ao Senhor meu Deus por ter sido meu refúgio e fortaleza, socorro bem presente na angústia, pelo que não tive temor. Pois, ainda que a terra se mude, e ainda que os montes se transportem para o meio dos mares; ainda que as águas rujam e se perturbem; ainda que os montes se abalem pela sua bridade, há um rio cujas correntes alegram a cidade de Deus, o santuário das moradas do Altíssimo. Deus está no meio dela e não será abalada, pois Ele a ajudará, ao romper da manhã. As nações se embraveceram e os reinos se moveram, mas Ele levantou a sua voz, e a terra se derreteu. O Senhor dos Exércitos está comigo, o Deus de Jacó é o meu refúgio e fortaleza. Vinde e contemplai as obras do Senhor, que desolações tem feito na terra! Ele faz cessar as guerras até o fim da terra; quebra o arco e corta a lança; queima os carros no fogo. Aquietai-vos, e sabeis que sou Deus; serei exaltado entre as nações; serei exaltado sobre a terra. O Senhor dos Exércitos está comigo, o Deus de Jacó é o meu refúgio e fortaleza!

AGRADECIMENTOS

Primeiramente sou grato ao Rei dos reis e Senhor dos senhores, ao Deus todo Poderoso Jesus Cristo Ressurreto, a quem devo toda honra, toda glória e todo o louvor para sempre, amém!

A minha família, especialmente aos meus pais Anisio Pedro de Alcantara e Ivete Silva de Alcantara, a minha esposa Marcia Alamino Cardoso de Alcantara e a minhas filhas Anne Caroline e Joyce Alcantara pela compreensão e paciência ao longo do processo de elaboração desse trabalho.

Ao meu orientador e co-orientador, professores Fabiano Fruett e Cid Marcos Gonçalves Andrade, pela inefável orientação, confiança depositada, dedicação e compromisso.

Aos companheiros de doutorado da Unicamp, Luiz Eduardo Bento Ribeiro e Juvenil Severino da Costa Júnior, pela força tarefa realizada ao longo da elaboração deste trabalho, bem como pela disponibilização de amostras dos eletrodos (com substrato de alumina e de vidro) utilizadas nesse trabalho.

Ao professor Dr. Paulo Ricardo Garcia Fernandes, do departamento de Física da UEM, pelas valiosíssimas dicas relacionadas ao tema espectroscopia de impedância, bem como pelo nobre gesto de conceder o livre acesso ao laboratório de cristais líquidos, através do qual pude fazer uso do caríssimo equipamento de espectroscopia de impedância.

À professora Dra. Nádia Regina Camargo Fernandes (do departamento de engenharia Química da UEM), pelas inexprimíveis explanações concernentes ao tema zeólita, bem como pela concessão espontânea do uso de alguns dados levantados em seus trabalhos. Sou infinitamente grato, também, pela doação das amostras de zeólitas utilizadas nesse trabalho e disponibilização da dissertação e do artigo realizados, respectivamente, pelos seus alunos, Patrícia Hissae Yassue Cordeiro e Cássio Henrique Zandonai.

Aos professores Drs. Paulo Roberto Paraíso e Lúcio Cardozo Filho Machado (do departamento de engenharia Química da UEM), pela liberação de aporte financeiro para aquisição de peças utilizadas na confecção do módulo experimental.

Ao professor Pedro Augusto Arroyo (do departamento de engenharia Química da UEM), pela concessão do cilindro de gás utilizado para envase do N₂ com teor de umidade, disponibilização de amostras de zeólitas, bem como pelas valiosas explanações sobre o tema zeólita.

Aos engenheiros do departamento de engenharia Química da UEM, Dr. Valmir Calsavara e Dra. Luíza Calsavara, pela grandiosa contribuição técnica agregada a realização deste trabalho, compreendendo desde a concepção do *set-up* experimental até o auxílio na realização do levantamento orçamentário de peças e equipamentos junto aos fornecedores, bem como na realização de testes experimentais, e por ter concedido as amostras de zeólita ZSM-5, utilizadas neste trabalho.

Ao meu grande amigo e braço forte Donizete A. Frota, técnico mecânico do departamento de engenharia Química da UEM, pela brilhante sabedoria, dedicação, paciência, capricho e entusiasmo demonstrados durante a confecção, na oficina, do módulo experimental utilizado neste trabalho.

À companheira e engenheira do departamento de engenharia Química da UEM, Dra. Elenice Tavares Abreu, pela disponibilização dos rotâmetros utilizados neste trabalho.

Aos setores de vidraçaria e marcenaria da UEM, pelo auxílio na confecção do visor de vidro utilizado na câmara de gases e do medidor de vazão (tubo de vidro graduado) baseado em bolha de sabão, bem como da confecção da estrutura de sustentação em MDF do módulo experimental.

Ao professor Dr. Fernando Carlos Messias Freire, bem como ao seu orientando do doutorado Thiago Andrade, ambos do departamento de Física da UEM, pelas dicas valiosas e auxílio no manuseio do espectrômetro de impedância.

RESUMO

Este trabalho mostra o desenvolvimento dois diferentes sensores de umidade baseados em zeólitas. No primeiro caso, os sensores capacitivos interdigitais (IDC-S) foram fabricados sobre a superfície de substratos cerâmicos de Al_2O_3 , utilizando distâncias entre eletrodos de 20 μm e foram revestidos com filmes de zeólita do tipo LTA (Linde Tipo A) com relação Si/Al de 1,28. Espectroscopia de impedância complexa (IS) foi utilizada para medir a resposta do sensor, que foi relacionada com a variação na capacitância dos eletrodos interdigitais e, por sua vez, com as propriedades elétricas das zeólitas. Os sensores baseados em zeólitas foram caracterizados em termos dos efeitos das variações na umidade e temperatura na resposta do sensor. Os resultados mostraram que este sensor proporcionou mudanças de capacitância detectáveis em teores de água muito baixos (até 300 ppmv de H_2O em N_2), em uma faixa de temperatura variando de 25 a 100 $^{\circ}\text{C}$, sendo, portanto, adequado para medições de traços de umidade, o qual apresentou (em 25 $^{\circ}\text{C}$) uma variação relativa na capacitância do sensor de 13,04 %, em comparação aos 22,12%, obtidos de um sensor capacitivo baseado em zeólita A com relação Si/Al = 1,5, descrito na literatura.

No segundo caso, foi feita a avaliação de um sensor de umidade baseado na zeólita ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-5). Os sensores capacitivos interdigitais foram fabricados sobre a superfície de substratos cerâmicos de Al_2O_3 , com distância entre eletrodos de 20 μm , e foram revestidos com filmes de ZSM-5. Os resultados indicaram que o sensor apresentou um bom desempenho (limite de detecção de $\sim 7,32\%$ RH) e ainda se mostrou adequado para uso em um amplo intervalo de condições ambientais ($\sim 39\%$ RH - 96% RH). O sensor desenvolvido neste trabalho demonstra, portanto, uma melhoria no limite de detecção, em comparação com sensores baseados em outros materiais tais como poliamida (limite de detecção de 20% de RH) e TiO_2 (limites de detecção de 10% a 30% de RH). Além disso, destaca-se como principal contribuição deste trabalho, o fato de que o sensor capacitivo de umidade proposto nesta tese, o qual foi projetado e desenvolvido utilizando-se Zeólita ZSM-5 como camada de detecção, ter apresentado uma sensibilidade de 73,7 mV/%RH dentro de uma faixa de umidade relativa de 39 a 96%RH, figurando assim uma posição de destaque junto ao rol dos sensores de umidade capacitivos do estado da arte, face ao, por exemplo, sensor de umidade baseado em óxido de grafeno, onde foi obtido uma sensibilidade de 28,4 mV/%RH, dentro de uma faixa de umidade relativa de 30 a 90%RH.

Palavras-chave: Capacitores interdigitais; Detecção de umidade; sensor; zeólita; LTA; ZSM-5; condições ambientais.

ABSTRACT

This work presents the development of two different zeolite-based moisture sensors. In the first case, interdigital capacitive sensors (IDC-S) were fabricated on the surface of Al_2O_3 ceramic substrates, using electrode gaps of $20\text{ }\mu\text{m}$, and were coated with films of LTA-type (Lind Type A) zeolite with Si/Al ratio of 1.28. Complex impedance spectroscopy (IS) was used to measure the sensor response, which was related to the change in capacitance of the interdigital electrodes and, in turn, to the electrical properties of the zeolites. The zeolite-based sensors were characterized in terms of the effects of changes in humidity and temperature on the sensor response. The results showed that this sensor provided detectable capacitance changes at very low water contents (up to 300 ppmv of H_2O in N_2), at temperatures ranging from 25 to $100\text{ }^\circ\text{C}$, and was therefore suitable for moisture trace measurements, which presented (at 25°C), a relative change in sensor capacitance of 13.04%, compared to 22.12%, obtained from a capacitive sensor based on zeolite A with Si / Al ratio = 1.5, which has been described by literature.

In the second case, evaluation was made of a humidity sensor based on ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil - 5) zeolite. Interdigital capacitive sensors were fabricated on the surface of Al_2O_3 ceramic substrates, with electrode gaps of $20\text{ }\mu\text{m}$, and were coated with films of ZSM-5. The results have indicated that the sensor has presented a good performance (detection limit of $\sim 7.32\%$ RH) and, besides, it was suitable for use under a broader range of environmental conditions ($\sim 39\%$ RH - 96% RH). Thus, the sensor developed in this work therefore demonstrates an improvement in detection limit compared to sensors based on other materials such as polyamide (20% RH detection limit) and TiO_2 (detection limits of 10% to 30% of RH). In addition, the main contribution of this work is the fact that the capacitive humidity sensor proposed in this thesis was designed and developed using Zeolite ZSM-5 as a detection layer, which presented a sensitivity of $73.7\text{ mV }/\%$ RH within a relative humidity range of 39 - 96% RH, thus, placing a prominent position next to the list of state-of-the-art capacitive humidity sensors, for example, oxide-based humidity sensor of graphene, where a sensitivity of $28.4\text{ mV }/\%$ RH was obtained, within a relative humidity range of 30 - 90% RH.

Keywords: Interdigital capacitors; humidity sensing; sensor; zeolite; LTA; ZSM-5; environmental conditions.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 PARTE DE UM DISPOSITIVO DE DETECÇÃO DE GÁS. ADAPTADO DE [5].	19
FIGURA 2 TRANSDUTOR DE UM MICROFONE CAPACITIVO [6].	20
FIGURA 3 EFEITO DO PENEIRAMENTO MOLECULAR[18].	25
FIGURA 4 EVOLUÇÃO DE ARTIGOS PUBLICADOS UTILIZANDO A PALAVRA-CHAVE “ZEOLITE”. ADAPTADO DE [19].	27
FIGURA 5 UNIDADE PRIMÁRIA DE CONSTRUÇÃO DAS ZEÓLITAS ESTRUTURADA EM UMA REDE CRISTALINA 3D: (A) TETRAEDRO COM UM ÁTOMO DE SI, (B) TETRAEDRO COM UM ÁTOMO DE AL SUBSTITUINDO O ÁTOMO DE SI, COM A SUA CARGA DE COMPENSAÇÃO E (C) LIGAÇÃO AL–O–SI–O–AL DE 3 TETRAEDROS ATRAVÉS DO COMPARTILHAMENTO DE UM ÁTOMO DE O. ADAPTADO DE [28].	28
FIGURA 6 PORO SENDO PENETRADO POR MOLÉCULA HÓSPEDE [25].	30
FIGURA 7 CONSTRUÇÃO DE DIFERENTES ESTRUTURAS A PARTIR DA CAVIDADE SODALITA [20].	31
FIGURA 8 IMAGEM DA ESTRUTURA LTA [25]	32
FIGURA 9 IMAGEM DA ESTRUTURA ZSM-5[25]	33
FIGURA 10 ESPECTRÔMETRO DE IMPEDÂNCIA: (A) ESQUEMA DE CONEXÃO PARA MEDIÇÃO DE IMPEDÂNCIA, (B) CIRCUITO EQUIVALENTE DA SAÍDA DO GERADOR, (C) CIRCUITO EQUIVALENTE DA ENTRADA DO ANALISADOR. ADAPTADO DE [94].	47
FIGURA 11 ESPECTRÔMETRO DE IMPEDÂNCIA DO LABORATÓRIO DE CRISTAIS LÍQUIDOS DO DEPARTAMENTO DE FÍSICA - UEM.	48
FIGURA 12 DIFERENTES VISTAS DOS DADOS DE IMPEDÂNCIA. ADAPTADO DE [98].	49
FIGURA 13 CURVA DE RESPOSTA EM FREQUÊNCIA PARA UM CIRCUITO RC PARALELO: (A) MÓDULO DA IMPEDÂNCIA, (B) FASE [99].	50
FIGURA 14 CURVA DE NYQUIST PARA UM CIRCUITO RC PARALELO [99].	50
FIGURA 15 LÂMINAS DE ALUMINA USADAS COMO SUBSTRATO.	52
FIGURA 16 FABRICAÇÃO DAS MICROESTRUTURAS CAPACITIVAS: (A) SEQUÊNCIA DO PROCESSO, (B) SOBRE O SUBSTRATO DE ALUMINA, (C) MICROFOTOGRAFIA DOS IDCs FABRICADOS. (A) E (B) ADAPTADOS DE [100].	54
FIGURA 17 MÓDULO EXPERIMENTAL: (A) VISÃO FRONTAL; (B) VISÃO TRASEIRA; (C) CÂMARA DE REAÇÃO; (D) ESQUEMA DE LIGAÇÃO.	56
FIGURA 18 ACESSÓRIOS UTILIZADOS PARA DEPOSIÇÃO DA ZEÓLITA (A) NA VISUALIZAÇÃO E (B) NA APLICAÇÃO, (C) ETAPAS DA MICRO-DEPOSIÇÃO.	57
FIGURA 19 BANHO ULTRASSÔNICO	58
FIGURA 20 IMAGEM DE CRISTAIS DE ZEÓLITAS DEPOSITADAS UTILIZANDO ISOPROPANOL COMO SOLVENTE.	59
FIGURA 21 IMAGEM DE CRISTAIS DE ZEÓLITAS DEPOSITADAS UTILIZANDO HEXANO COMO SOLVENTE.	59
FIGURA 22 IMAGEM DE CRISTAIS DE ZEÓLITAS UTILIZANDO ÁGUA COMO SOLVENTE.	60
FIGURA 23 IDC-S: (A) MODELO EM 3D EM OPERAÇÃO, (B) MODELO EM 2D SEM ZEÓLITA, (C) MODELO EM 2D COM ZEÓLITA.	61
FIGURA 24 ESTRUTURA DE UMA ZEÓLITA LTA HIDRATADA. ADAPTADO DE [101].	62
FIGURA 25 ESTRUTURA DO IDC-S (A) ANTES DA DEPOSIÇÃO DE ZEÓLITA E (B) APÓS A DEPOSIÇÃO DE ZEÓLITA.	63
FIGURA 26 ESQUEMA DE LIGAÇÃO DO AQUECEDOR NO CONTROLADOR DE TEMPERATURA.	64
FIGURA 27 ESQUEMA EXPERIMENTAL.	65
FIGURA 28 DIAGRAMAS DE RESPOSTA EM FREQUÊNCIA: (A) DISPOSITIVO SEM ZEÓLITA E (B) DISPOSITIVO COBERTO COM ZEÓLITA LTA	67
FIGURA 29 ESPECTRÔMETRO VARIAN MODELO MERCURY PLUS 300	69
FIGURA 30 ESPECTRO DE RMN DA ZEÓLITA LTA [102].	70
FIGURA 31 MEV UTILIZADO NAS MICROGRAFIAS	71
FIGURA 32 MICROGRAFIA DA ZEÓLITA	71
FIGURA 33 DIFRATÔMETRO UTILIZADO.	72
FIGURA 34 DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA ZEÓLITA LTA: (A) PADRÃO IZA (B) DA AMOSTRA [102].	73
FIGURA 35 FOTOMICROGRAFIA DA ZEÓLITA ZSM-5.	74
FIGURA 36 VARIAÇÕES DA CAPACITÂNCIA COM A FREQUÊNCIA.	76
FIGURA 37 RESPOSTA DO SENSOR EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA F = 1 KHz.	78
FIGURA 38 VALORES MÉDIOS DE CAPACITÂNCIA EM TEMPERATURA AMBIENTE (25 °C).	80
FIGURA 39 VARIAÇÃO DE CAPACITÂNCIA EM TERMOS DE VALOR MÉDIO E DESVIO PADRÃO PARA O IDC-S COBERTO COM ZEÓLITA LTA.	81
FIGURA 40 ESQUEMÁTICO IMPLEMENTADO PARA O LEVANTAMENTO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO.	82
FIGURA 41 CURVA DE CALIBRAÇÃO DO SENSOR BASEADO EM ZEÓLITA ZSM-5.	83

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 MARCOS HISTÓRICOS DA CATÁLISE E DAS PENEIRAS MOLECULARES [19].	26
TABELA 2 TIPOS DE SENSORES DE GÁS BASEADOS EM ELETRODOS INTERDIGITAIS.	36
TABELA 3 CARACTERÍSTICAS DO AQUECEDOR FLEXÍVEL	63
TABELA 4 RELAÇÕES PARA COMPOSIÇÃO DE TEOR DE UMIDADE	66
TABELA 5 PARÂMETROS DAS AMOSTRAS DE ZEÓLITA LTA, UTILIZADAS COMO CAMADA DE DETECÇÃO.	74
TABELA 6 PARÂMETROS DAS AMOSTRAS DE ZEÓLITA ZSM-5, UTILIZADAS COMO CAMADA DE DETECÇÃO.....	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3D	Tridimensional
AAO	Óxido de alumínio anódico
BET	Brunauer-Emmet-Teller
C.A.	Corrente alternada
CA	Acetato de poli-celulose fino / grosso
CAB	Butirato de acetato de celulose
cc/g	Centímetro cúbico por grama (do inglês <i>cubic centimeter per gram</i>)
COMCAP	Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa
cps	Contagens por segundo
CVD	Deposição química de vapores
DRX	Difração de raio-X
EMT	Faujasita hexagonal
FAU	Faujasita
FRA	Analizador de resposta em frequência
GO	Óxido de grafeno (do inglês <i>graphene oxide</i>)
GPL	Gás de petróleo líquido
IDC	Capacitor interdigitados
IDC-S	Sensores capacitivos interdigitados
IDE	Eletrodo interdigitado (do inglês <i>InterDigitated Electrodes</i>)
IS	Espectroscopia de impedância (do inglês <i>Impedance Spectroscopy</i>)
IZA	International Zeolite Association
LiCl	Cloreto de lítio
LNT	Do inglês <i>Lean NOx Traps</i>
LOD	Limite de detecção
LTA	Linde Tipo A
LTCC	Cerâmicas <i>co-fired</i> de baixa temperatura
MAPTAC	Cloreto de trimetilamonio
MAS	Do inglês <i>magic-angle spinning</i>
MEMS	Sistemas microelectromecânicos
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MMA	Ácido Metilmalonico
MoO ₃	Trióxido de molibdênio
MOX	Óxido metálico
NND	N,N-dimetil-3-animopropil-trimetoxissilano
PAH	Hidrocarbono aromático policíclico
PANI	Polianilina
PASiC	Carbeto (ou carboneto) de silício amorfo poroso (do inglês <i>porous amorphous silicon carbide</i>)

PAZO	Poli azobenzeno
PDDA	Poli (cloreto de dialildimetilamônio) do inglês <i>poly(diallyldimethylammonium chloride)</i>
PDMS	Polidimetilsiloxano
PET	Tereftalato de polietileno
PEUT	Poliéter uretano comercial
PI	Poliamida
PMMA	Polimetilmetacrilato
PND	Detector de nanofio paralelo
PPC	Capacitância Parcial Paralelo
ppmv	Parte por milhão em uma fração de volume (do inglês <i>Parts Per Million</i>)
PSD	Detecção sensível à fase
Pt	Platina
PTMS	N-propiltrimetoxissilano
PVP	Polivinilpirrolidona
QCMS	Sensor de microbalanço de cristal de quartzo (do inglês <i>quartz crystal microbalance sensor</i>)
RH	Umidade relativa (do inglês <i>Relative Humidity</i>)
RMN	Ressonância magnética nuclear
SBU	Unidades secundárias de construção (do inglês <i>Secondary Building Units</i>)
SnO ₂	Dióxido de estanho
SOD	Sodalita
SPC	Capacitância Parcial Serie
Ta ₂ O ₅	Pentóxido de tântalo
u.a.	Unidade arbitrária
UV	Ultra Violeta
VAICe	Alumínio e cério co-dopado
vp _m	Volumes por milhão (do inglês <i>Volumes per million</i>)
W/pol ²	Watt por polegada quadrada
YSZ	Zircônia estabilizada com ítria
ZSM-5	<i>Zeolite Socony Mobil-5</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

2θ	Ângulo em graus
A	Área de superfície
\AA	Angstrom = $1 \times 10^{-10}m$
Ag	Prata
AlO_4	Aluminato
Al_2O_3	Óxido de alumínio, também conhecido como alumina
AlO	Óxido de alumínio (do inglês <i>aluminum oxide</i>)
Au	Ouro
AuNP	Nanopartícula revestida com ouro (do inglês <i>gold-coated nanoparticle</i>)
B	Boro
$\text{Bi}_{13.1}\text{PO}_8$	Fosfato bismuto cúbico
BiPO_4	Fosfato de bismuto (do inglês <i>bismuth phosphate</i>)
C	Capacitância de um dispositivo
C_3H_8	Propano
Ca^{2+}	Cálcio
CO_2	Dióxido de carbono
D	Distância entre os eletrodos
f	Frequência em Hz
F	Farads
FeO_4	Ferrato
g	Grama
Ga	Gálio
GaO_4	Galato
Ge	Germânio
GeO_4	Germanato
h	Hora
H^+	Hidrogênio
H_2O	Molécula de água
HfO_2	Dióxido de háfnio
Hz	Unidade da frequência Hertz
I	Corrente elétrica em Amperes
I_o	Amplitude ou módulo da corrente
K^+	Potássio
L	Litro
La^{+3}	Lantânio
M	Cátion de valência n
m	Metro
Mg^{2+}	Magnésio

Min	Minutos
mm Hg	Milímetros de mercúrio
N ₂	Elemento químico nitrogênio, também conhecido como azoto
Na ⁺	Sódio
NH ₄ +	Amônia
Nw-SiC	Nanofio de caboneto de silício (do inglês <i>silicon carbide nanowire</i>)
O ₂	Dióxido
P	Fósforo
PO ₄	Fosfato
PPy	Filmes de polipirrole (do inglês <i>polypyrrole films</i>)
PPyClO ₄	Perclorato de de polipirrole
Pt	Platina
R	Resistência elétrica em Ω
R ²	Coefficiente de determinação
s	Segundos
S	Sensibilidade ou inclinação da equação da reta
SBA-15/16	Silicas mesoporosas (do inglês <i>mesoporous silicas</i>)
Si-NPA	Arranjo pilar nanoporoso de silício (do inglês <i>silicon nanoporous pillar array</i>)
SiO ₂	Silica
SiO ₄	Silicato
<i>t</i>	Tempo
TiO ₂	Dióxido de titânio
TiO ₄	Titanato
V	Tensão elétrica em volts
V _O	Amplitude ou módulo da tensão
V _{out}	Tensão de saída
w	Número de moléculas de água
WO ₃	Trióxido de tungstênio
(x+y)	Número total de tetraedros para cada célula unitária
y/x (Si/Al)	Normalmente tem valores na faixa de 1-5, dependendo da estrutura
ZnO	Óxido de zinco (do inglês <i>zinc oxide</i>)
Z'	Parte real da impedância
Z''	Parte imaginária da impedância
ε ₀	Permissividade do ar
ε _r	Permissividade relativa do material intermediário
σ	Desvio padrão
φ	Ângulo de fase
ω	Frequência angular
ω _r	Frequência de ressonância

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	vi
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	x
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xii
LISTA DE SÍMBOLOS	xiv
CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO GERAL	18
1.0 Introdução	18
1.1 Sensor de gás	18
1.2 Transdutores	19
1.3 Processadores de sinal	21
1.4 Materiais de detecção	21
1.5 Objetivo do trabalho	22
1.6 Apresentação do trabalho	23
CAPÍTULO 2 ZEÓLITAS	24
2.1 Introdução	24
2.2 Definição, propriedades e estrutura	24
2.3 Zeólita LTA	31
2.4 Zeólita ZSM-5	32
2.5 Técnicas de caracterização da zeólita	33
2.6 Aplicação de zeólitas como sensor de gases	34
CAPÍTULO 3 SENSORES DE GÁS BASEADOS EM ELETRODOS INTERDIGITAIS	35
3.1 Introdução	35
3.2 Tipos de sinais de sensores	36
3.2.1 Sensores baseados em capacitores	38
3.2.2 Sensores baseados em resistores	40
3.2.3 Sensores baseados em espectro de impedância	41
3.2.4 Sensores baseados em condutividade (transferência de carga) e em ótica	42
3.2.5 Sensores incorporados em sistemas MEMS	42
3.2.6 Tendências de aplicações futuras	43
CAPÍTULO 4 Espectroscopia de impedância	43

4.1 Introdução	43
4.2 Representação gráfica da impedância	48
CAPÍTULO 5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	51
5.1 Materiais e métodos	51
5.1.1 Seleção das microestruturas capacitivas	51
5.1.2 Seleção das Zeólitas	52
5.2 Fabricação dos eletrodos interdigitais	53
5.3 Construção do módulo experimental	55
5.4 Deposição dos cristais de zeólita sobre os eletrodos interdigitais	57
5.5 A estrutura do IDC-S e o processo de adsorção	60
5.6 Aquecedor	63
5.7 Medições de impedância	64
CAPÍTULO 6 Resultados	67
6.1 Medições em nitrogênio seco	67
6.2 Caracterizações das zeólitas	69
O diâmetro médio do poro não foi medido devido à falta de resolução na medida.	75
6.3 Resposta de umidade em função da frequência	75
6.4 Resposta de umidade em função do tempo	78
6.5 Curva de calibração do sensor de umidade baseado em zeólita ZSM - 5	81
CAPÍTULO 7 Conclusão	84
7.1 Publicações	87
REFERÊNCIAS	88
APÊNDICES	96
APÊNDICE A – Significado de NaA.	96
APÊNDICE B – Diferença entre as unidades.	97
APÊNDICE C – Folha de dados do aquecedor.	98
APÊNDICE D – Dedução da equação da impedância RC paralelo	99
APÊNDICE E – Resultado da difração de raio-X da zeólita LTA.	100
APÊNDICE F – Escolha da frequência de operação.	101
APÊNDICE G – Por que a curva de calibração tem a tensão no eixo Y?	104
APÊNDICE H – Cálculo do limite de detecção.	105
APÊNDICE I – Trabalho publicado em periódico indexado.	107

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO GERAL

1.0 Introdução

A medição da umidade está se tornando cada vez mais importante em vários campos da atividade humana, que vão desde simples proposições domésticas até aplicações industriais sofisticadas [1]. Medições de umidade são essenciais para evitar a deterioração de produtos farmacêuticos, combustíveis e produtos químicos, bem como para controlar as condições de fabricação e armazenamento. A umidade é um ponto chave determinante do tempo e do clima, e afeta a mudança climática global (uma vez que o vapor de água é um gás de efeito estufa). A poluição ambiental causada pela emissão de substâncias tóxicas para a atmosfera também tem contribuído para o interesse pelo monitoramento da umidade. As medições de umidade ajudam a minimizar os custos operacionais dos sistemas de ar condicionado e são necessárias para a monitorização da radiação solar UV [2]. Vários métodos de detecção de umidade estão disponíveis comercialmente, mas a maioria (cerca de 75%) baseia-se em técnicas capacitivas, com a medição da mudança/variação de impedância [3]. Os sensores capacitivos interdigitais (IDC-S) são baseados em capacitores planares com os eletrodos em uma configuração de interdigitado tipo pente [4]. As estruturas de eletrodos interdigitais têm sido descritas para diversas aplicações no campo da detecção de gás, pois elas possuem características úteis tais como a capacidade de ser utilizado numa ampla gama de frequências, controle da intensidade do sinal através da alteração das dimensões, múltiplos efeitos físicos na mesma estrutura (no caso de dispositivos de onda acústica superficial) e modelagem simplificada em duas dimensões quando a razão de aspecto do comprimento do eletrodo pelo comprimento de onda espacial do sensor for muito maior que a unidade. Elas podem, ainda, serem fabricadas usando-se vários substratos inertes e diferentes processos, sendo compatíveis com sistemas micro-fluídicos.

1.1 Sensor de gás

Dispositivos de detecção geralmente são constituídos de três partes principais, a saber: um material de detecção, um transdutor e um processador de sinal. O material de detecção deve variar suas propriedades físicas quando exposto a um determinado estímulo ambiental (por exemplo, um composto químico), além de apresentar seletividade, ou seja, ter

a habilidade de detectar somente o analito (composto químico) alvo, em detrimento de todos os outros analitos que estão presentes na atmosfera de um determinado ambiente.

Nesse caso, a tarefa do transdutor será a de detectar tais variações nas propriedades do material detector e convertê-las em um sinal elétrico. Por fim, este sinal elétrico será recebido pelo processador de sinal, o qual, por sua vez, o quantificará em resultados que possam ser mais facilmente mensuráveis [5].

A Figura 1 ilustra o esquema típico de dispositivos de detecção de gás:

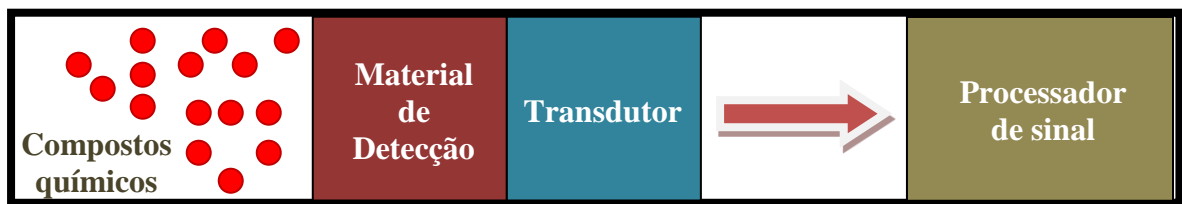


Figura 1 Parte de um dispositivo de detecção de gás. Adaptado de [5].

1.2 Transdutores

Transdutores são dispositivos que convertem um sinal ou estímulo, dado por uma grandeza física em um dado domínio em um sinal em outro domínio, podendo ser de dois tipos, a saber: transdutor de entrada, também conhecido como sensor, o qual converte um sinal físico para um sinal elétrico; e o transdutor de saída (também conhecido como atuador), que realiza a operação inversa. Os sensores (transdutores de entrada), irão converter algum tipo de entrada física detectada por um material de detecção, em um sinal de natureza elétrica. Esse sinal elétrico será proporcional à força ou à intensidade da quantidade física detectada.

O microfone capacitivo da Figura 2 é um exemplo típico de transdutor (de entrada) capacitivo, o qual converte a energia mecânica vibracional em um sinal elétrico. Sendo composto por um diafragma e uma placa fixa, dispostos paralelamente um ao outro e, separados de certa distância. Ao falarmos no microfone, haverá a vibração (proporcional às ondas que emitimos) do diafragma, assim a distância entre as placas diminui, provocando alteração na sua capacitância que pode ser quantificada por um processador de sinal [5, 6].

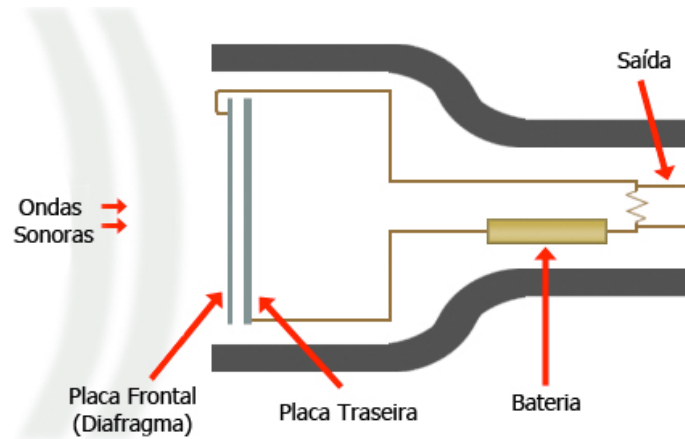


Figura 2 Transdutor de um microfone capacitivo [6].

O conceito de se usar uma variação na capacitância como um dispositivo de detecção é comumente usado, sendo que 75% dos sensores de umidade são baseados em técnicas capacitivas [3]. A equação 1 mostra que a capacitância de um dispositivo pode ser afetada pela área de superfície dos eletrodos, a permissividade do ar e do material, bem como pela distância entre as duas placas.

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{D} \quad (1)$$

Sendo que C , é a capacitância de um dispositivo, A a área de superfície, D a distância entre os eletrodos e ϵ_0 e ϵ_r , a permissividade do vácuo e a permissividade relativa do material intermediário, respectivamente. Portanto, qualquer fonte externa que possa provocar alteração destes parâmetros, pode ser detectada utilizando-se um transdutor capacitivo.

A partir da modelagem obtida na equação 1, é possível desenvolver-se micro estruturas metálicas personalizadas (como por exemplo, aquelas feitas a partir do ouro, conforme usado nesse trabalho) conhecidas como eletrodos interdigitados - *IDEs* (do inglês *InterDigitated Electrodes*). Uma vez que tais eletrodos sejam posicionados a uma distância fixa uns dos outros, sobre a superfície de uma base/substrato (por exemplo, substrato de alumina), após a deposição de algum tipo de material de detecção, o dispositivo passará a atuar como um sensor capacitivo interdigital – *IDC-S* (do inglês *InterDigitated Capacitive Sensor*).

1.3 Processadores de sinal

Em um dispositivo de detecção, o processador de sinal tem sua importância no tocante ao registro e exibição das variações detectadas, de forma a serem compreendidas e mensuráveis. Sua principal função é, portanto, o recebimento dos sinais elétricos obtidos na saída do transdutor e, quantificá-los em algo que possa ser medido e compreendido. Neste trabalho, foi utilizado um equipamento de altíssima precisão que processa e mede os sinais, através do método da espectroscopia de impedância, conforme será abordado, com mais detalhes, em capítulos posteriores.

1.4 Materiais de detecção

O material de detecção constitui a parte que detecta inicialmente as condições ambientais as quais, por sua vez, afetam as propriedades do material de detecção de tal maneira que possa ser mensurada. A habilidade de um sensor de mensurar o analito alvo é altamente dependente do tipo material de detecção utilizado. Logo, a fim de se aumentar tal habilidade do sensor, faz-se necessário escolher, dentre os diversos materiais de detecção disponíveis, aquele cujas propriedades apresentem afinidades com as condições desejadas [1].

Apesar da boa sensibilidade que pode ser obtida em capacitores interdigitais (IDCs) com espaçamento em escala micro, a obtenção de uma seletividade satisfatória permanece um dos principais desafios no projeto de sensores baseados em IDCs. Nesse caso, a camada sensível depositada sobre o dispositivo deve ser capaz de atuar como alvo para o composto químico desejado, ao mesmo tempo em que atenua a resposta para outras espécies químicas [1]. Apesar da grande quantidade de materiais que têm sido testados como camadas de detecção, na prática, tal tarefa não tem sido fácil.

Existem diversos exemplos de materiais que têm sido utilizados para o propósito de detecção, tais como: polímeros, devido à flexibilidade proporcionada pela sua natureza variada e grupos funcionais, a poliamida, bem como os materiais inorgânicos tais como WO_3 , nanotubos de carbono ou nanotubos de carbono e TiO_2 , alumina anódica e silício poroso [1].

Estudos recentes têm reportado outros materiais utilizados como camadas sensíveis, os quais incluem carbetos (ou carbonetos) de silício amorfo poroso (PASiC) [7], nanopartículas revestidas com ouro (AuNPs) [8], óxido de grafeno (GO) / poli (cloreto de

dialildimetilamônio) (PDDA) [9], óxido de zinco (ZnO) [10], óxido de alumínio (Al_2O_3) [11], nano fio de carboneto de silício (nw-SiC) / arranjo pilar nanoporoso de silício (Si-NPA) [12], fosfato de bismuto (BiPO_4) [13], Silicas meso porosas (SBA-15 e SBA-16) [14] e filmes de polipirrole (PPy) [15].

Desta forma, neste trabalho, a zeólita foi selecionada como camada de detecção, devido à possibilidade de, através do processo de sintetização, poder confeccionar-se o tamanho de seus poros de acordo com a necessidade, bem como a sua composição química, de forma personalizada, proporcionando-se assim melhoria na seletividade do dispositivo sensor. Além disso, tem sido demonstrado na literatura que as mudanças nas propriedades elétricas das zeólitas, devido à adsorção de moléculas hóspedes, podem servir de base para potenciais aplicações de sensores [16].

1.5 Objetivo do trabalho

O objetivo deste trabalho compreende o desenvolvimento de um sensor de gás, ou seja, vapor d'água, baseado em zeólitas atuando como materiais de detecção. Para esse fim, o trabalho foi dividido em duas etapas, estando a primeira delas focada na detecção de traços de umidade em um ambiente controlado utilizando-se uma zeólita altamente hidrofílica e a outra focada na detecção de grandes teores de umidade utilizando-se uma zeólita mais hidrofóbica. A escolha da zeólita como camada de detecção se justifica pelo fato da possibilidade de se ter uma relação satisfatória entre a seletividade e a sensibilidade deste material. Seletividade que é obtida através da customização do tamanho dos poros da zeólita, durante a sua sintetização; e sensibilidade que é obtida através da utilização de zeólitas que possuam afinidades com o analito alvo desejado.

Curvas de caracterização do dispositivo, tais como, resposta em frequência em função da impedância e em função da variação de capacitância; curva de calibração de sensibilidade, bem como as respostas de variação de capacitância em função da temperatura e concentração de umidade foram estimadas, medidas e comparadas com as de outros materiais utilizados para detecção de umidade. Um exemplo para uma aplicação específica deste sensor encontra-se nas indústrias de processamento de café, onde se tem, como consequência da presença de umidade ao longo do processo, a associada perda de aroma e a influência na qualidade do produto.

Neste capítulo foram destacados a relevância da medição de umidade nas diversas áreas, abrangendo desde as aplicações mais simples do nosso cotidiano, até aquelas mais sofisticadas inerentes de um processo industrial, bem como dos sensores baseados em técnicas capacitivas. Além disso, foram feitas abordagens sobre os conceitos e definições das partes integrantes de um sensor de gás, dando um destaque para a escolha da zeólita, em detrimento de alguns tipos de materiais de detecção reportados, recentemente, pela literatura. Por fim, foram explanados os objetivos que impulsionaram o desenvolvimento deste trabalho de tese.

1.6 Apresentação do trabalho

Esta tese está organizada em 7 capítulos, sendo este capítulo de introdução, o tópico no qual apresentamos algumas definições e conceitos, bem como os objetivos deste trabalho.

O capítulo 2 descreve a zeólita e suas características.

O capítulo 3 traz um resumo bibliográfico sobre os sensores de gás baseados em eletrodos interdigais.

No capítulo 4 são apresentados conceitos fundamentais usados em espectroscopia de impedância.

O capítulo 5 descreve os procedimentos experimentais utilizados neste trabalho.

O capítulo 6 discorre sobre os resultados advindos do presente estudo.

E por fim, no capítulo 7, é apresentada a conclusão deste trabalho.

CAPÍTULO 2 ZEÓLITAS

2.1 Introdução

As zeólitas são materiais que têm se tornado valiosos, em equipamentos de detecção, devido as suas estruturas internas, as suas propriedades de troca iônica e ao seu controle no processo de síntese [5]. Como será abordado com mais detalhe na seção 2.2, elas são materiais que podem ser encontrados na natureza, mas também podem ser sintetizados com alto controle sobre sua estrutura interna e propriedades iônicas. Isso as torna um excelente material tanto para a indústria, quanto para fabricação em massa [5].

2.2 Definição, propriedades e estrutura

Zeólita, termo que advém das palavras gregas *Zeo* (que significa ferver) e *Lithos* (que significa pedra), foi descoberta e assim denominada pelo mineralogista sueco Axel Fredrik Cronstedt em 1756, após observar que os microporos do mineral estilbita, liberava vapor de água ao serem aquecidos.

Um dos principais marcos da zeólita (Tabela 1), no tocante a sua aplicação em processos industriais, bem como no papel de camada de detecção, foi a constatação, em 1925, por Weigel e Steinhof, de que a zeólita chabazita adsorvia de maneira seletiva moléculas menores, enquanto rejeitava as maiores, sendo tal fenômeno denominado por McBain, em 1932, de peneiramento molecular [17], conforme ilustrado na Figura 3[18]. Pode ser visto na figura a seguir, um exemplo de uma zeólita típica, cujo poro formado por oito anéis (representados nesta figura, pelas oito esferas pretas maiores), permite a passagem de moléculas de octano normal (de diâmetro entre 3,5 a 4,5 Å), enquanto rejeita a inserção de moléculas de iso-octano.

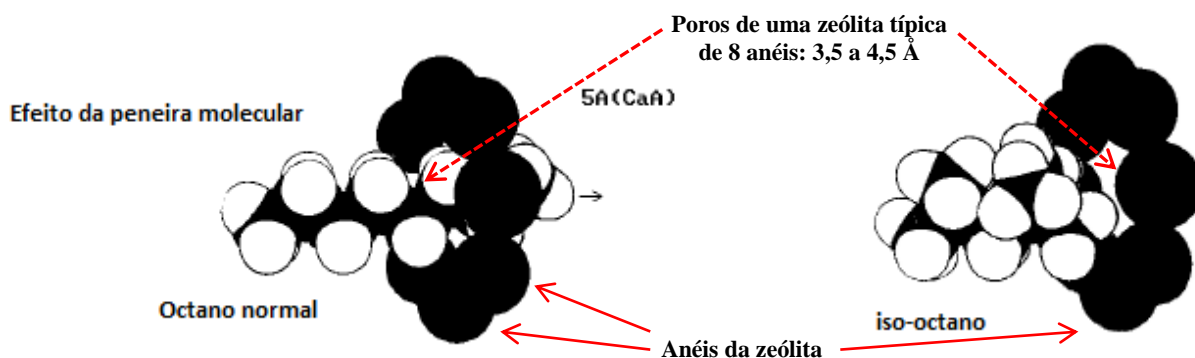


Figura 3 Efeito do peneiramento molecular[18].

A habilidade dos materiais de reterem seletivamente moléculas por meio da exclusão por tamanho está intimamente ligada à estrutura das zeólitas [19].

Algumas características das zeólitas tais como, a capacidade de adsorção, tamanho dos canais, cavidades compatíveis com maior parte das moléculas utilizadas em aplicações industriais e a existência de uma rede complexa de canais que permite diferentes tipos de seletividade, respondem pela eficiência desses materiais [20].

De acordo com a definição clássica, as zeólitas são definidas como aluminossilicatos perfeitamente cristalinos, ou seja, aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, constituídos por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados entre si pelos átomos de oxigênio.

Entretanto, a classe dos aluminossilicatos tem deixado de se tornar restrita somente a estes materiais, uma vez que tem havido a descoberta de grande número de estruturas similares, contendo tetraedros de outros elementos, tais como, PO_4 , TiO_4 , FeO_4 , GaO_4 , GeO_4 , etc. Desta forma, o termo *zeotype* ou zeótipos tem sido utilizado para designar tais estruturas [17, 21].

Tabela 1 Marcos históricos da catálise e das peneiras moleculares [19].

Séc. VIII	J. I. Hayyān descreve a desidratação de álcool para produzir éter utilizando ácido sulfúrico como catalisador.
1756	A. F. Cronstedt descobre as zeólitas.
1836	J. J. Berzelius cria o termo “catálise” (em grego, <i>katalusis</i> significa dissolução).
1845	Síntese hidrotérmica de quartzo a partir de gel de sílica.
1862	St. Claire Deville faz a 1ª síntese hidrotérmica de uma zeólita: a levinita.
1895	W. Ostwald estabelece a natureza cinética da catálise.
1911	P. Sabatier sugere a existência de intermediários na superfície dos catalisadores.
1925	O. Weigel e E. Steinhoff observam o efeito de peneira molecular na chabazita.
1930	A primeira determinação de estrutura zeolítica é feita por W. H. Taylor e L. Pauling.
1932	J. W. McBain introduz o conceito de peneira molecular.
1936	Desenvolvimento do processo Houdry de craqueamento catalítico com SiO-Al ₂ O ₃ .
1938	S. Brunauer, P. H. Emmett e E. Teller descrevem um método para medir a área superficial específica.
1945	R. M. Barrer classifica as zeólitas com base em suas propriedades de peneiras moleculares.
1948	R. M. Milton sintetiza zeólitas de estrutura desconhecida na natureza.
1962	Utilização de zeólitas como catalisadores de craqueamento.
1968	Descoberta da seletividade de forma das zeólitas.
1982	Wilson sintetiza uma série de peneiras moleculares baseadas em Al e P (aluminofosfatos).
1983	A. Enichem introduz a TS-1, a primeira peneira molecular com propriedades oxirredutoras.
1985	Conversão do metanol em gasolina com a zeólita ZSM-5: processo Mobil.
1986	N. Herron sintetiza o complexo Co-salen dentro da zeólita Y via rota sintética barco na garrafa (<i>ship in a bottle</i>).
1988	M. E. Davis sintetiza a VPI-5, uma peneira molecular com poros de 12 Å.

As zeólitas são disponibilizadas de duas formas, a saber: natural (encontradas na natureza) e sintetizada (obtidas em laboratórios, para fins industriais). O desenvolvimento de novas técnicas de caracterização nas últimas décadas impulsionou de forma vertiginosa o crescimento de grupos de pesquisa relacionados à síntese, caracterização e aplicação de materiais zeolíticos, conforme pode ser observado na Figura 4.

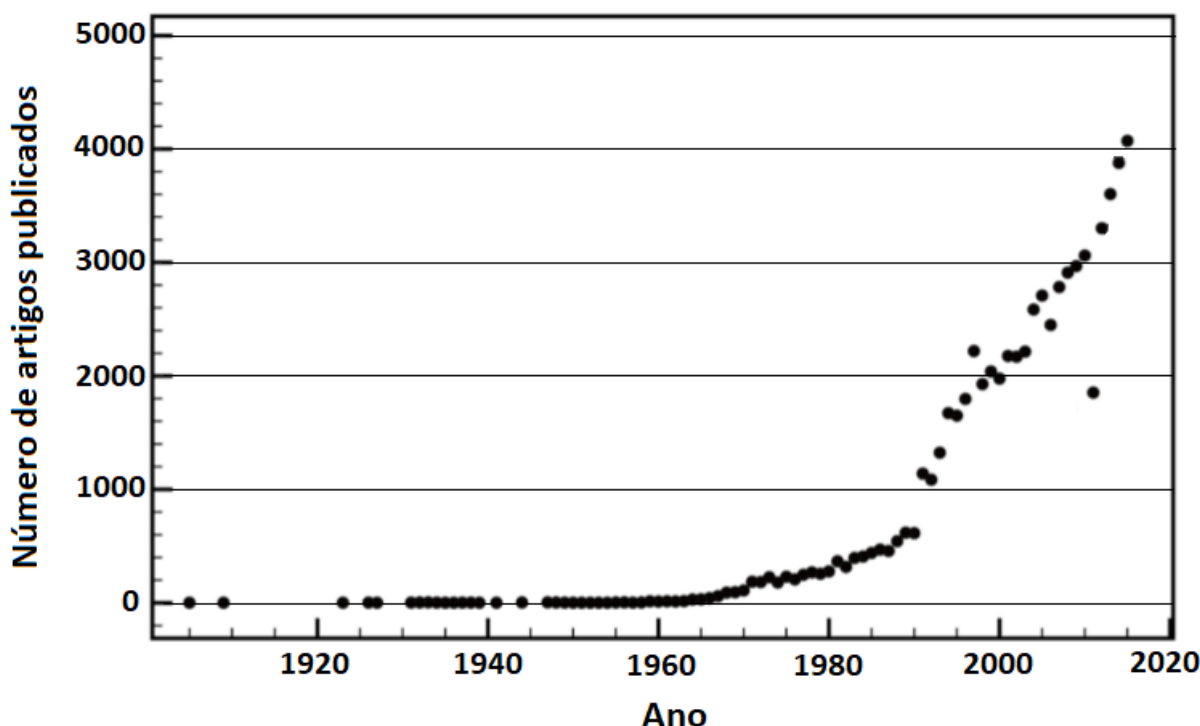


Figura 4 Evolução de artigos publicados utilizando a palavra-chave “zeolite”. Adaptado de [19].

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos de elementos do grupo IA e IIA, tais como sódio, potássio, bário, magnésio e cálcio.

A unidade estrutural básica ou unidade primária de construção de uma zeólita é composta de um tetraedro do tipo TO_4 (SiO_4 ou AlO_4 , sendo os átomos de Si e Al chamados de átomos T), contendo quatro átomos de oxigênio que circundam um átomo de silício ou alumínio, relativamente pequeno. Os átomos de silício ou alumínio ocupam os centros dos tetraedros, enquanto que os átomos de oxigênio ocupam os vértices, conforme ilustrado nas Figuras 5.a-b.

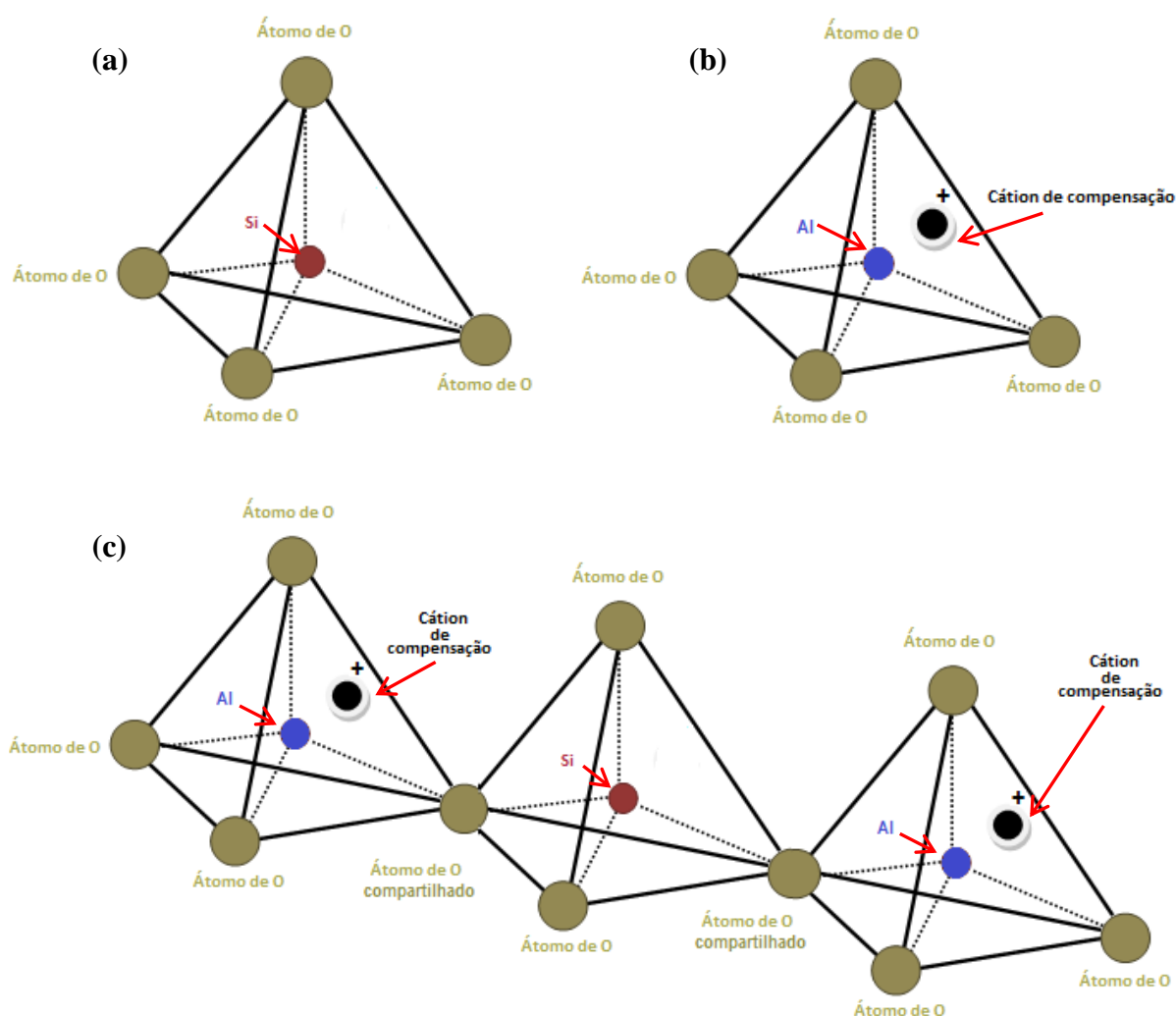


Figura 5 Unidade primária de construção das zeólitas estruturada em uma rede cristalina 3D: (a) Tetraedro com um átomo de Si, (b) Tetraedro com um átomo de Al substituindo o átomo de Si, com a sua carga de compensação e (c) Ligação Al–O–Si–O–Al de 3 tetraedros através do compartilhamento de um átomo de O. Adaptado de [28].

Para o caso de uma estrutura completamente silícica com Si tetraédrico (Figura 5.a), será criada sílica (SiO_2) com uma carga neutra. Por outro lado, como o alumínio é trivalente (+3), quando átomos de alumínio com carga de +3 forem introduzidos na estrutura da zeólita para substituir alguns dos átomos de silício com carga de +4 (Figura 5.b), uma carga negativa será criada dentro da estrutura [22].

Nesse caso, a fim de se manter a neutralidade total da estrutura da zeólita, após a introdução de Al na estrutura de sílica, os cátions extra-estruturais ou cátions de compensação (que podem ser inorgânicos ou orgânicos) ligados eletrostaticamente ao hospedeiro, são deslocados ao longo dos canais.

Os cátions são em sua maioria metais alcalinos e alcalinos terrosos, tais como o sódio (Na^+), cálcio (Ca^{2+}), potássio (K^+) e magnésio (Mg^{2+}).

A quantidade de átomos de Al dentro da estrutura pode variar dentro de uma ampla faixa, com relação Si/Al variando de 1 a ∞ , e à medida que a relação Si/Al aumenta, tanto a estabilidade hidrotérmica como a hidrofobicidade também aumentam [23]. Ressalta-se que, de acordo com a regra proposta por Loewenstein, dois tetraedros de alumínio não podem ser adjacentes na rede cristalina (não havendo a possibilidade da ligação Al-O-Al) e, portanto, a relação Si/Al nunca poderá ser menor do que 1. Neste caso, um tetraedro com átomo de Al somente poderá ser ligado a quatro átomos adjacentes de Si. Entretanto, um tetraedro com átomo de Si, poderá ser ligado tanto a átomos de Si, quanto a átomos de Al [23] conforme ilustrado na Figura 5.c, onde se tem uma ligação Al-O-Si-O-Al .

A relação Si/Al na estrutura de uma zeólita pode geralmente ser ajustada de maneira eficaz e, alterando-se a relação Si/Al da estrutura da zeólita, tem-se que a capacidade de troca iônica e condutividade, a interação entre a zeólita e as moléculas adsorvidas, bem como a modificação das propriedades hidrófilas e hidrofílicas, podem também, ser alteradas. As zeólitas com baixos teores de sílica são hidrófilas, e são normalmente usadas como agentes de secagem, para a absorção de vapor de água, enquanto que as zeólitas com razão Si/Al elevados hidrofóbicos são usadas para a absorção de moléculas orgânicas a partir de ar úmido ou água. Em princípio, variando-se a relação Si/Al da estrutura das zeólitas, altera-se grandemente a seletividade de adsorção com respeito às moléculas com diferentes polaridades[18].

Quando um conjunto de unidades tetraédricas do tipo TO_4 é ligado entre si, através do compartilhamento de um átomo de O (Figura 5.c), há a formação de anéis os quais, por sua vez, após serem combinados, formam canais e cavidades interconectadas (regulares e uniformes), contendo em seu interior cátions metálicos e moléculas de água. Esses canais e cavidades (agrupados em poliedros) compõem uma rede cristalina aberta contendo canais (Figura 6) de dimensões moleculares nas quais as moléculas hóspedes podem penetrar [24]. Considerando-se os tetraedros como unidades primárias de construção, a combinação destas unidades no gel de síntese origina as diferentes unidades secundárias de construção (*SBU's* do inglês *Secondary Building Units*).

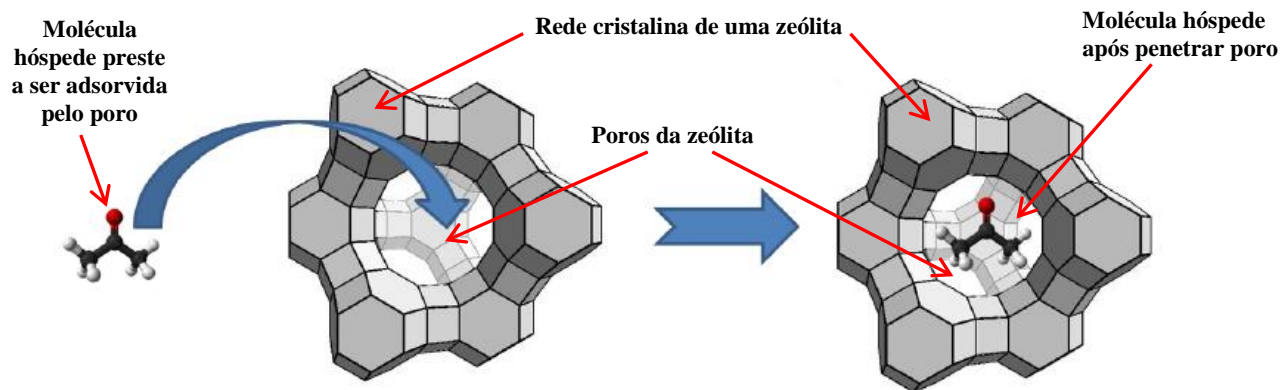


Figura 6 Poro sendo penetrado por molécula hóspede [25].

A combinação das *SBU*s produzirá unidades mais complexas (como por exemplo, a caixa sodalita, etc.), que por sua vez darão origem às diferentes estruturas cristalinas das zeólitas, como pode ser visto na Figura 7 [20].

A fórmula estrutural de uma zeólita é normalmente expressa em termos da unidade cristalográfica, como se segue:

$$M_x n \text{ } AlO_2 \text{ } x \text{ } SiO_2 \text{ } y \text{ } \cdot wH_2O \quad (2)$$

Sendo que M é o cátion de valência n , w é o número de moléculas de água, e a relação y/x (Si/Al). A soma $(x+y)$ é o número total de tetraedros para cada célula unitária. A porção entre colchetes representa a composição da estrutura [26].

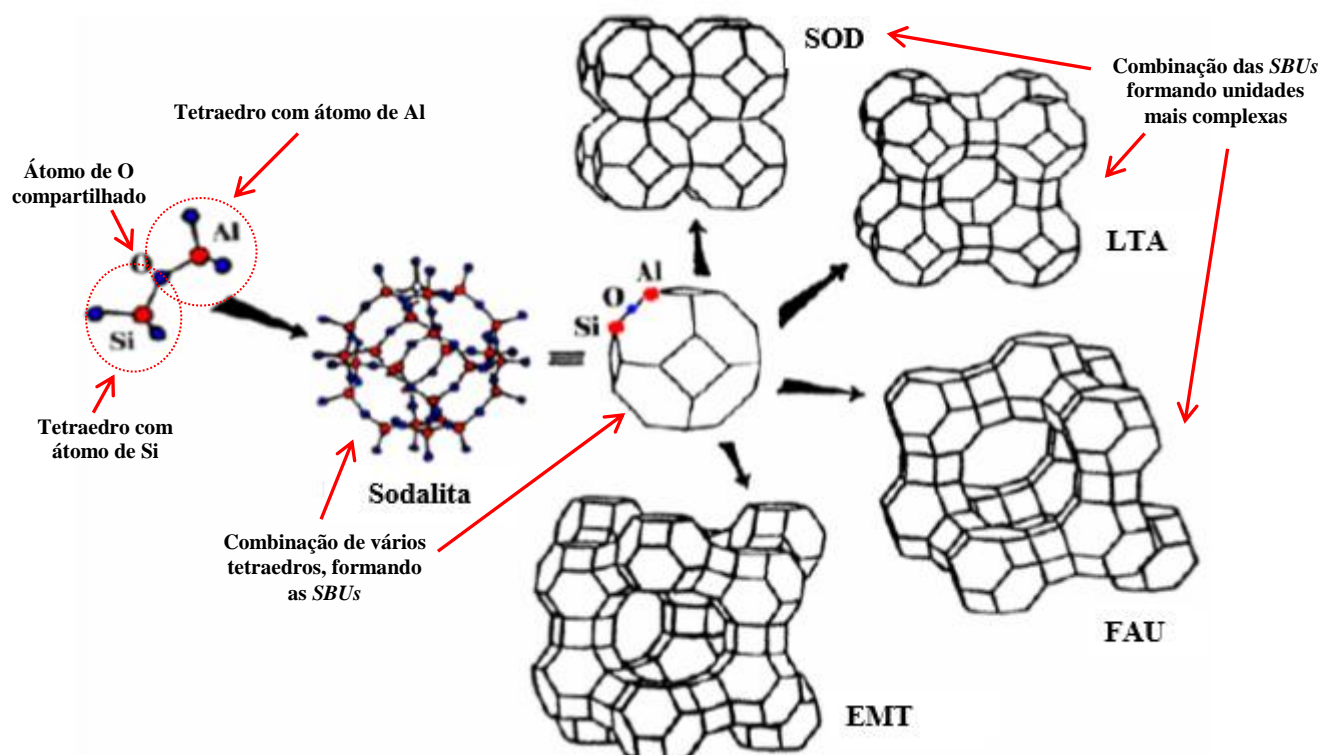


Figura 7 Construção de diferentes estruturas a partir da cavidade sodalita [20].

Nas zeólitas naturais o cátion M é frequentemente sódio, potássio, cálcio, magnésio ou bário. Nas zeólitas sintéticas, pode haver uma grande variedade de cátions, provenientes da síntese ou de troca iônica posterior (Na^+ , K^+ , H^+ , NH_4^+ , La^{+3} , além de cátions orgânicos diversos usados como direcionadores de estrutura). Nas zeólitas sintéticas também podem ocorrer substituições isomórficas de Si ou Al por outros átomos T, como Ge, P, Ga, B, etc.

2.3 Zeólita LTA

As zeólitas estruturadas LTA (*Linde Type A*) são construídas a partir de dois tipos de configurações, isto é, 8 tetraedros em um formato cúbico e 24 tetraedros em forma de octaedro. A estrutura é formada quando cada quina de cubo é conectada aos octaedros, criando cavidades em gaiolas intermediárias (Figura 8 [25]).

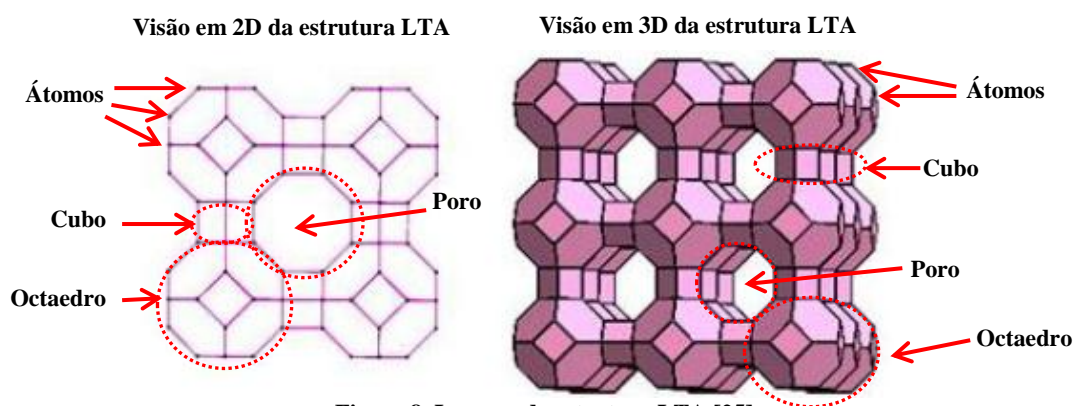


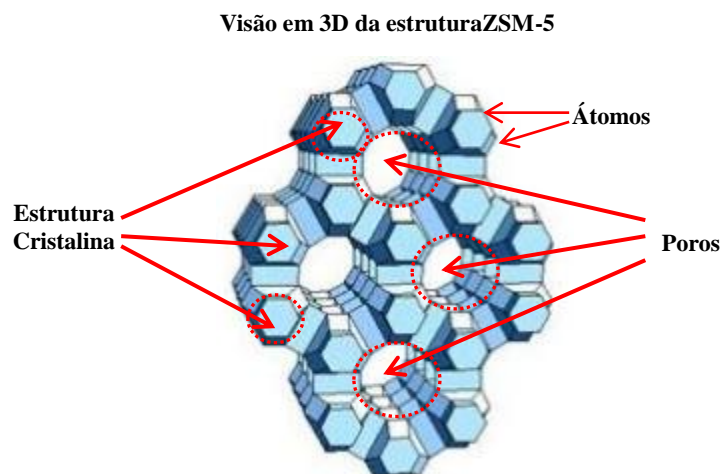
Figura 8 Imagem da estrutura LTA [25]

A zeólita LTA é uma zeólita de baixo teor de sílica e, portanto, tem uma concentração de cátions elevada para compensar a redução na carga [5]. A sua relação Si/Al é de cerca de 1, tornando a zeólita LTA um material bastante hidrofílico. Os tamanhos dos poros são de cerca de 4 Å com um diâmetro de gaiola de 11,5 Å. O volume dos poros é de cerca de 0,30 cc/g [5].

As gaiolas são poliedros, cujos anéis maiores são muito estreitos para permitir a passagem de moléculas maiores do que a água. Geralmente é considerado que 6 anéis é o tamanho do anel limitante para formar uma gaiola. Já as cavidades são unidades poliédricas que diferem das gaiolas pelo fato de que elas contêm janelas que permitem a passagem de moléculas dentro e fora da cavidade [27].

2.4 Zeólita ZSM-5

A zeólita ZSM-5 (*Zeólite Socony Mobil – 5*), tem esse nome dado pelos seus inventores. A relação Si/Al está compreendida entre 2,5 e 100 [5], significando que ele é mais hidrofóbico do que a zeólita LTA, resultando em um baixo conteúdo de cátion. Os tamanhos dos poros são de aproximadamente 6 Å e possuem volumes de aproximadamente 0,1cc/g (Figura 9 [25]).



2.5 Técnicas de caracterização da zeólita

Para a determinação da zeólita através de sua estrutura cristalina, é empregada a técnica de difração de raios-X (DRX). É possível fazer determinação quantitativa de zeólita, através de DRX, desde que se disponha de um padrão, fator da maior importância no controle da produção industrial.

A técnica de espectroscopia de infravermelho é usada para avaliar as ligações químicas da zeólita, sendo um complemento à DRX.

Para estudar a morfologia das zeólitas, é usada a microscopia eletrônica de transmissão (MET) e/ou varredura (MEV). Com isso, no caso de se tratar de uma zeólita sintética, é possível observar as faces desenvolvidas dos cristais formados.

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é também uma técnica bastante usada na caracterização das zeólitas, pois essa técnica fornece informações sobre razão Si/Al. RMN de Si permite a determinação de sítios não equivalentes cristalograficamente [28].

Através da análise textural, a área específica é calculada pelo método BET (Brunauer-Emmet-Teller) a partir de isotermas de adsorção de N₂, bem como o volume e diâmetro dos poros também podem ser estimados.

A espectrometria de absorção atômica (AA), a qual é utilizada para fazer o cálculo da relação Si/Al da zeólita, envolve a incidência de luz de um comprimento de onda específico sobre átomos em estado fundamental. Estes átomos absorvem a luz e ocorre uma transição para um nível mais alto de energia. A intensidade desta transição é relacionada com a concentração original de átomos no estado fundamental. A fonte de emissão de luz mais comum são as lâmpadas de cátodo oco, específicas para cada elemento.

2.6 Aplicação de zeólitas como sensor de gases

No tocante ao tema detecção, as zeólitas têm benefícios óbvios sobre outros materiais, ou seja, elas podem ser utilizadas para melhorar a seletividade dos sistemas de sensores, bem como atuar como um meio de detecção propriamente dito [1, 18, 29]. As características das zeólitas nos disponibilizam um excelente material para a criação de dispositivos sensores de gás com um grande controle sobre suas propriedades.

Os sensores baseados em zeólitas depositadas sobre placas de capacitância interdigital, por exemplo, têm sido propostos para serem utilizados em sistemas de diagnóstico de bordo em veículos [30].

Além disso, os sensores baseados em zeólitas podem ser colocados em escapamentos de carro para detectar os componentes dos gases liberados pelos escapamentos dos motores. Utilizando esta informação, os controles avançados do motor podem reduzir as emissões e o consumo de combustível.

A utilização de sensores IDC baseados em zeólita para a detecção de umidade, é outra área em que as zeólitas têm exercido papel de destaque no que diz respeito à melhoria de desempenho de sensores [1].

Sensores de umidade baseados em zeólitas com melhorias na seletividade e sensibilidade podem ser utilizados para muitos propósitos, principalmente na área o controle do processamento industrial [1].

Zeólitas também têm sido utilizadas como um filtro para separar metano ou hexano em etanol, juntamente com um sensor de óxido de estanho [31], tendo tal prática vistas à diversas aplicações, tais como detectores de incêndio, detectores de monóxido de carbono, detecção de vazamento de gás na indústria e usos domésticos.

Atualmente, as zeólitas estão sendo usadas em muitos tipos de dispositivos de detecção, a fim de auxiliar na melhoria das habilidades dos sensores. Estes tipos de sensores incluem *IDC*, *QCMS* e *cantilevers* [1].

Neste capítulo foi feito um breve apanhado histórico dos principais marcos evolutivos das zeólitas em algumas áreas de aplicação industrial. Características construtivas e técnicas de caracterização das zeólitas hidrofílicas e hidrofóbicas foram abordadas, dando-se um destaque para as zeólitas LTA e ZSM-5. O desfecho do capítulo contemplou algumas vertentes no tocante às aplicações das zeólitas em sensores de gases, reportadas na literatura, onde foi destacada a relevância advinda da sua sensibilidade e seletividade.

CAPÍTULO 3 SENSORES DE GÁS BASEADOS EM ELETRODOS INTERDIGITAIS

3.1 Introdução

Estruturas de eletrodos interdigitais (IDE) têm sido reportadas em vários artigos em uma ampla diversidade de aplicações de detecção de gás [1, 4, 5, 18].

O termo interdigital se refere a um padrão periódico configurado na forma de dedos de eletrodos paralelos no plano, usados para construir a capacitância associada aos campos elétricos que penetram na amostra de material ou revestimento sensível.

O princípio de funcionamento de tais sensores interdigitais baseia-se na interação do campo elétrico gerado pelo sensor com o material ou substância em teste [32].

De acordo com [32, 33] a patente de N. Tesla, emitida em 1891, é provável que seja o primeiro exemplo de projeto de eletrodos interdigital.

Mamishhev e colaboradores apresentaram uma visão geral dos princípios básicos, aplicações de sensores interdigitais e transdutores, técnicas de modelagem e limitações dos projetos de sensores existentes, incluindo os sensores químicos que são usados na detecção de vários gases, produtos químicos, umidade, impurezas orgânicas, entre outros [32].

No mundo moderno, o processo de detecção de gás é de grande importância não apenas na aplicação industrial, mas também devido às questões climáticas e ambientais produzidas por substâncias tóxicas lançadas na atmosfera que nos rodeia, tendo como resultado problemas relacionados com a saúde, poluição, entre outros [1].

Assim, a busca de sensores de tamanho reduzido, barato e de bom desempenho tem sido o elemento propulsor para os pesquisadores nas diferentes frentes de trabalho. Portanto, na busca de se obter melhor sensibilidade, seletividade, tempos de resposta e recuperação, as estruturas de eletrodos interdigitais têm sido cada vez mais utilizadas em dispositivos nano e microeletrônicos projetados para a detecção de gases, nas últimas décadas, dada a sua importância e características de desempenho apresentadas para cada nova utilização [4].

Nesse sentido, este capítulo aborda não apenas uma revisão de pesquisas realizadas ao longo dos anos, como também discute desenvolvimentos recentes de sensores de gás baseados em eletrodos interdigitais (IDEs).

3.2 Tipos de sinais de sensores

Baseado nos tipos de sinais, os sensores podem ser classificados de acordo com as qualidades compartilhadas ou características comuns entre eles, em seis grupos. São eles: 1) capacitivo, 2) resistivo, 3) impedância, 4) condutividade / óptica, 5) corrente e 6) tensão.

Na Tabela 2 é apresentada uma lista resumida de algumas das referências mais recentes de sensores de gás baseados em eletrodos interdigitais (IDEs), juntamente com seus respectivos espaçamentos, larguras, e materiais utilizados para a confecção dos dedos, para os vários tipos de substrato e camada de detecção. Sensibilidades dos sensores a alguns tipos de gases são apresentadas em várias unidades (como kHz/%RH e mV/%RH, por exemplo).

Tabela 2 Tipos de sensores de gás baseados em eletrodos Interdigitais.

Gas detectado	Tipo do Substrato	Sensibilidade	Espaçamento entre os dedos do IDE (μm)	Largura dos dedos do IDE (μm)	Material do IDE	Tipo de resposta do sensor	Camada de detecção	Ref.
H ₂ O (Umidade relativa R.H.)	Si	25,5 kHz/%RH em 80 °C	4	1000	Al	CAPACITIVO	Poliamida (PI)	[35]
		$\sim 799 \text{ nF cm}^{-2}$ em 2-95 %RH	5	3	IDE rebaixado		TiO ₂	[40]
		3,2 pF/RH em 200 kHz	-	-	Al		Ta ₂ O ₅	[43]
		99 kHz/%RH em 25 °C	4	5	-		Polipirrole	[36]
		-4,1a -205,3 Hz/%RH	-	-	Au		ZnO	[46]
		-	5	5	-		-	[44]
		$\sim 966\%$ em 100 Hz, de 11-95%	-	-	Ag		nw-SiC/Si-NPA	[52]
	Vidro	22,36 nF/%RH em 20-90%	50	50	Au/Cr		(PI)	[37]
	Folhas de Poliamida (PI) e Polietileno-naftalato (PEN)	100-1000 ppm/%RH	20/100	-	Cu		CA/CAB/PMMA/PVP(*)	[38]
		-	50/30	-	-		PEUT/PDMS (**)	[39]
		-	40	40	Au		-	[47]
	Óxido de alumínio Anodico (AAO)	5,537 pF/%RH em 16-70%RH	400	400	Ag		-	[77]
		0,3 pF/%RH	200	200	Al		Filme de AAO	[41]
	Cerâmica	3 ordens de magnitude para mudanças na umidade de 11-95%	150	150	Ag		La _{1-x} K _x Co _{0,3} Fe _{0,7} O ₃₋₁	[45]
		-	20	20	Au		SBA-15 SBA-16	[54]
	Al ₂ O ₃	-	-	-	Ag		AlO	[48]
		-	100	100	Au		-	[42]
	Quartzo	33%RH e 55%RH	200	-	Au		BiPO ₄	[53]
	Tereftalato de polietileno (PET)	$2,36 \pm 0,08 \text{ fF} / 1\% \text{RH}$	105	95	Impressora a jato de tinta de Ag / Ni		Butirato de acetato de celulose (CAB)	[51]
	Al ₂ O ₃	73,7 mV/%RH	20	20	Au		Zeólita	Esta Tese

Gas detectado	Tipo do Substrato	Sensibilidade	Espaçamento entre os dedos do IDE (μm)	Largura dos dedos do IDE (μm)	Material do IDE	Tipo de resposta do sensor	Camada de detecção	Ref.
	-	28,4 mV/%RH	0,54	0,78	Al		Óxido de grafeno	[75]
SO ₂	Vidro de quartzo	-	2,5/5/10/15	2,5/5/10/15	NiCr/Au		NND/PTMS	[34]
NO _x	Al ₂ O ₃	-	100	100	Au		LNT	[50]
-	-	67,6%	1 a 10	1 a 10	-nhb		-	[49]
	Si	-	100/75/50	100	Ni		HfO ₂	[74]
	PET	3,15 fF/%RH em 100 Hz	105	95	Impressora a jato de tinta de Ag		PEUT/Ni/Ag/PET/Parylene-C	[55]
Água destilada	FR-4	-	500	700	Cu		-	[73]
Gotícula	Vidro	-	50	50	Au		PDMS	[78]
(R.H.)	PET/Al ₂ O ₃	0,0327(logZ/%RH)	200	-	Au	R E S I S T I V O	MMA/MAPTAC	[56]
	Si	-	2000	-	Au		PASiC	[64]
	Glass	13.904%/RH	50	50	Al/Cr		AuNPs	[72]
	Al ₂ O ₃	10 ⁷ -10 ³ Ω de 11-95%RH	-	-	Ag/Pd		LiCl/SBA-15	[57]
Etanol		-	-	-	Au		SnO ₂	[58]
NH ₃		-	90	110	Au		VAICe	[59]
NO ₂ / H ₂	Quartzo	-	-	-	Au/Ti		MoO ₃	[60]
	Al ₂ O ₃ /LTCC	-	100	100	Pt		-	[76]
LPG	Vidro	-	-	-	Al		SnO ₂	[62]
CH ₄ , NO, H ₂ NH ₃	Al ₂ O ₃	-	-	-	Pt		Fe _{3-x} O ₄	[61]
Metanol	-	-	200	200	Au		Filme dePPy – X	[63]
(R.H.)	Cerâmico	-	40	-	Au		PANI	[67]
NO _x	Al ₂ O ₃	-	-	-	Au	I M P E D A N C I A	Pt-WO ₃ /TiO ₂	[65]
CO, H ₂ , NO		-	20	-	Au		Titania	[66]
Etanol/ Deltamethrin (DM)	Vidro de BK7	41,1 \pm 0,7 k Ω por década de concentração	350	250	Au		PAH/PAZO	[68]
NO ₂	Vidro de sílica fundido	-	20	-	Pt	Condutividade/ótica	Ftalocianina de Zn substituída com sulfonamida	[69]
Anisole Eteno DBA	Chip de silício oxidado	-	-	-	Pt	Corrente	-	[70]
NO _x	Zircônia estabilizada com ítria (YSZ)	75 mV por década	100	100	Pt	Tensão	-	[71]

(*) Acetato de poli-celulose fino / grosso (CA), Polimetilmetacrilato (PMMA) e Polivinilpirrolidona (PVP);

(**) Poliéter uretano comercial (PEUT) e Polidimetilsiloxano (PDMS) (GPC, Fluka).

Conforme será abordado com mais detalhe na seção 6.5, o sensor de umidade capacitivo proposto nesta tese foi projetado e desenvolvido, utilizando-se Zeólita ZSM-5 como camada de detecção, o qual apresentou uma sensibilidade de 73,7 mV/%RH dentro de uma faixa de umidade relativa de 39 a 96%RH, figurando assim uma posição de destaque junto ao rol dos sensores de umidade capacitivos do estado da arte, como por exemplo em [75], onde se utilizou o óxido de grafeno como camada de detecção, obtendo-se uma sensibilidade de 28,4 mV/%RH, dentro de uma faixa de umidade relativa de 30 a 90%RH, como pode ser visto na Tabela 2. Outros detalhes pertinentes à Tabela 2 serão abordados nas seções subsequentes (3.2.1 a 3.2.6).

3.2.1 Sensores baseados em capacitores

Dentre os sensores de gás baseados em eletrodos interdigitais (IDEs) que apresentam um sinal do tipo capacitivo, tem sido reportado o desenvolvimento de sensores de SO₂, os quais demonstraram serem adequados para utilização nos campos de detecção de vazamento, tecnologia ambiental e monitorização do local de trabalho para a medição de SO₂ com concentrações entre 0,5 vpm e cerca de 6000 vpm[34]. Nestes casos, a parte imaginária da impedância foi considerada como o valor da reatância das amostras durante as medições.

Em outro desenvolvimento que utilizou o processo CMOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*) comercial e um pós-processo, um sensor de umidade com um circuito oscilador em anel e um micro aquecedor com a tensão gerada de 8 V, atingiu a temperatura de trabalho de cerca de 80 °C e a sua sensibilidade à umidade obtida foi de 25,5 kHz / % RH a 80 °C [35]. Seguindo o mesmo processo CMOS, um sensor de umidade micro capacitivo foi integrado com um circuito oscilador de anel de cinco estágios *on chip* [36].

Um sensor de umidade coberto com filme de poliamida dopado, depositado sobre substrato de vidro, obteve uma significativa sensibilidade relativa àquela não dopada (100.000 vezes superior) [37].

A deposição de outros tipos de filme sensível (como por exemplo, CA / CAB / PMMA / PVP) sobre o sensor de umidade, os quais apresentaram bons resultados no que diz respeito aos parâmetros de desempenho foi relatada em [38].

Materiais sensíveis, tais como polímeros comuns (por exemplo, o PEUT e PDMS), têm sido usados para medição simultânea de temperatura, umidade e concentrações de gás / vapor com apenas uma plataforma de sensor integrada [39].

O sinal capacitivo dos sensores de umidade relativa (RH) teve uma variação de capacitância de quase três ordens de magnitude, o qual foi observada à medida que a umidade relativa aumentava de ~ 2% de RH a 95% RH [40].

Óxido de alumínio anódico (AAO), tem sido utilizado como camada de detecção para uma sensibilidade muito alta em sensores de umidade capacitivos [41].

Uma correlação quadrática entre o diâmetro das gotas de água e a capacitância tem sido encontrada e explicada, qualitativamente, por um modelo baseado na física em [42].

Uma sensibilidade muito elevada (em 200 kHz) com pequena histerese, especialmente em níveis elevados de RH, bem como uma repetibilidade muito boa e estabilidade a longo prazo, têm sido obtidos em [43], sendo que o tempo de resposta foi de 18-40 s para pequenas variações de RH, enquanto foi de 300 s para variações de 100% RH.

Um modelo mais robusto, o qual fornece resultados precisos para as estruturas mais utilizadas com eletrodos interdigitais, foi obtida através da técnica de capacitância parcial, o qual foi dividido em Capacitância Parcial Paralelo (PPC) e Capacitância Parcial Serie (SPC) [44].

Um Sensor de umidade com um eletrodo de prata fabricado sobre um substrato cerâmico, obteve bons resultados de desempenho com uma substituição adequada de filmes sensíveis [45].

Sensores de umidade baseados em nanoestrutura de ZnO dieletroforticamente manipulado, exibiram alta sensibilidade à umidade, boa estabilidade, tempo rápido de resposta/recuperação e boa reprodutibilidade [46].

Pela primeira vez, um filtro sensor (ultra micro) foi construído, o qual permite o monitoramento on-line do carregamento do filtro [47].

A baixa resposta e tempo de recuperação, de menos de 5 e 0,5 s, respectivamente, categorizam os sensores capacitivos de umidade baseados em óxido de alumínio ordenado (através da técnica de anodização) como sensores ultrarápidos ou rápidos. Além disso, verificou-se também que o aumento da porcentagem de ânions nas paredes dos poros, melhora o comportamento de detecção [48].

Foi demonstrado que o processo de otimização da permissividade da camada de passivação, bem como, o melhoramento da sensibilidade da medição, se tornou significativamente simplificado, uma vez que eliminou a necessidade de realizar uma série de experiências fatigantes ou simulações computacionalmente onerosas [49].

A resposta do sensor de NO_x tipo integração foi mostrado ser dependente do projeto do sensor em [50], sendo concluído que, o sinal do sensor é proporcional à integral do produto da concentração real e da taxa de fluxo.

Sensores de umidade funcionais foram fabricados em papel polimérico PET, utilizando todos os processos aditivos, para os quais, baixo custo, peso leve e flexibilidade mecânica foram questões importantes [51].

Sistema nanocompósito de nw-SiC / Si-NPA, o qual foi preparado por crescimento de nw-SiC sobre Si-NPA, através do processo de CVD assistido por catalisador, exibiu alta reprodutibilidade da medição e estabilidade a longo prazo, conforme descrito em [52] .

A estrutura e morfologia do Bi_{13.1}PO₈ cúbico (fosfato bismuto cúbico) e BiPO₄ monoclinico exibiram uma variação de capacitância de até 4 ordens de magnitude sobre uma

faixa de umidade relativa de 11 a 95%, juntamente com uma relação de adsorção / dessorção linear [53].

SBA-15, SBA-16 e cristais tipo-SBA-16, foram sintetizados por um método químico simples, no qual o molde de copolímero foi removido por calcinação ou método de digestão por micro-ondas (MWD). Testes adicionais provaram de que se tratava de um promissor material para detecção de umidade, conforme apresentado em [54].

Transdutores capacitivos, exclusivamente baseados em impressão de tinta de Ag sobre lâminas de PET, apresentaram boa funcionalidade e estabilidade para o dispositivo aprimorado, de acordo com a pesquisa reportada em [55].

3.2.2 Sensores baseados em resistores

Sensores de gás baseados em IDE que utilizam a técnica resistiva, também têm sido estudados e desenvolvidos por grupos de pesquisa. Nestes casos, a parte real da impedância foi considerada como o valor da resistência das amostras durante as medições.

Uma correlação quase linear entre a impedância versus RH, com apenas uma ligeira histerese, um rápido tempo de resposta/recuperação e estabilidade a longo prazo, foi obtida a partir de um sensor de umidade fabricado através de co-polimerização *in situ* de metacrilato de metilo (MMA) e copolímero de cloreto de trimetilamônio (MAPTAC) depositados sobre um substrato de poliéster (PET) [56].

A utilização como dopante, de material com 15% em massa de LiCl, apresentou as melhores propriedades de detecção à umidade, com um tempo de resposta inferior a 180 s, e uma histerese de umidade de cerca de 3% RH [57].

Sensor de gás SnO₂ fabricado pela técnica híbrida de *Micropen & Laser microcladding*, exibiu excelentes propriedades de detecção de gás, bastantes similares aos sensores de *screen-printed* tradicionais, os quais podem ser empregados para a fabricação do sensor de gás [58].

O sensor de VAlCe respondeu de maneira rápida e linear com a variação na concentração de NH₃ na mistura gasosa rica em oxigênio, e mostrou alta seletividade na presença de gases coexistentes (NO, CO, H₂) [59].

MoO_3 termicamente evaporado sobre substrato de quartzo foram desenvolvidos, a fim de avaliar, de maneira bem-sucedida, o dióxido de nitrogênio e hidrogênio, conforme reportado em [60].

Nanopartículas de óxido de ferro em forma de espinélio (mineral formado de óxido de magnésio e alumínio, MgAl_2O_4 , cristalizado no sistema cúbico, quase sempre sob a forma de octaedros) com tamanhos de 12 a 60 nm, foram preparadas através de uma síntese hidrotérmica, onde os materiais exibiram boas respostas de sensor em relação ao NH_3 , com baixas sensibilidades cruzadas em relação ao H_2 e NO em 250°C . Além disso, foi observado uma resposta do sensor linearmente crescente em relação ao NH_3 e H_2 , com tamanho de partícula decrescente [61].

O desempenho quanto à detecção dos sensores de gás de petróleo líquido (GPL) baseado em SnO_2 nanocristalino, por dopagem com flúor (F), mostrou que esta técnica é superior à técnica convencional tanto para melhorar a uniformidade da espessura do filme, quanto à transparência do filme [62].

PPyClO_4 foi aplicado de maneira bem-sucedida, como sensor altamente sensível e seletivo ao metanol, conforme descrito em [63].

O filme de PASiC foi depositado sobre o substrato de Si, o qual exibiu boas respostas. As variações de resistência elétrica nos sensores de $\text{Au-PASiC} / \text{Si}$ (p) tiveram grande notabilidade [64].

3.2.3 Sensores baseados em espectro de impedância

Em uma quantidade relativamente menor, grupos de pesquisa têm reportado sensores de gás baseados em IDE que utilizam a técnica de impedância, em suas respostas. Ao contrário dos sensores baseados em resistores e capacitores, neste caso, o comportamento elétrico dos filmes foi analisado por meio de medições de impedância, na qual a impedância Z é ilustrada, em um plano complexo, com a resistência (Z') traçada versus a reatância (Z'').

Um sensor bem-sucedido de NO_x foi obtido depositando-se filmes sensíveis sobre um substrato de alumina com eletrodos de ouro, o qual obteve uma resposta muito rápida, ou seja, entre 5 a 10 s para um tempo de resposta de 90% [65].

Nanopartículas de anatase (uma das três formas minerais do dióxido de titânio) altamente redispersíveis (agrupamentos de partículas, formando aglomerados frouxos) foram preparados utilizando um novo processo hidrotermal baseado em sol-gel para aplicações de

sensoriamento de gás, as quais demonstraram uma sensibilidade muito alta para a amônia, sem a interferência cruzada por CO₂, O₂ e C₃H₈ [66].

Um mecanismo de detecção de umidade de sensores baseados em nanofibras de eletrospunpolianilina (PANI) exibiram uma variação de impedância altamente sensível, reversível e rápida, em função de moléculas de água adsorvidas [67].

Um novo sensor de deltametrina (DM) capaz de detectar concentrações nanomolares em soluções de etanol, revelou ser capaz de detectar concentrações abaixo 0,1 nmol/L [68].

3.2.4 Sensores baseados em condutividade (transferência de carga) e em ótica

Em uma escala significativamente menor, sensores com respostas de condutividade e óticas têm sido descritos, conforme em [69], onde a Ftalocianina substituída com sulfonamida de Zn (Pc), formou uma transferência de carga complexa com dióxido de nitrogênio, o qual resultou em uma variação do espectro de absorção e aumento da condutividade elétrica tão possível quanto duas ordens de magnitude [69].

3.2.5 Sensores incorporados em sistemas MEMS

Sistemas microelectromecânicos (MEMS) com aquecedores integrados, projetados originalmente para a leitura da resistência de camadas de óxido metálico (MOX), foram configurados para observar sinais de gás de ionização de superfície. A estrutura proposta foi baseada em chapas quentes de MEMS comerciais com aquecedores integrados e um par eletrodos interdigitados na superfície da membrana, o qual foi inicialmente projetado leitura resistiva (RES) das camadas de detecção MOX específicas. Os eletrodos de platina interdigital (Pt) formaram dispositivos aquecedores micro MEMS através de padrão fotolitográfico.

Os eletrodos de Pt sobre as membranas dielétricas atuaram como camadas emissoras de íons enquanto que os eletrodos contadores de placas planas, posicionados a uma curta distância acima deles, foram utilizados para a leitura de corrente. Foi mostrado que esta configuração de dispositivos leva a ordens de magnitude de resposta de SI mais altas do que aquelas anteriormente relatadas para dispositivos de placas planas de filme fino e totalmente comparáveis ao desempenho de dispositivos de nanofios paralelos (PNDs) [70].

Sensores de NO_x sensíveis e de baixo custo, baseados na tecnologia convencional de filme espesso de zircônia foram obtidos em [71]. O efeito de detecção de NO_x único que foi originalmente encontrado em sondas de zircônia lambda clássicas poderia ser transferido para uma configuração plana usando eletrodos interdigitais de platina um apenas um lado do substrato, o que permitiria a fabricação de sensores de NO_x baratos e sensíveis baseado na tecnologia convencional de fino espesso de zircônia. [71].

3.2.6 Tendências de aplicações futuras

Uma forte tendência para obtenção de sensores é a utilização de nanopartículas como material sensível [72]. As influências parasitárias podem ser eliminadas de acordo com [73]. HfO₂ [74] e o filme de óxido de grafeno com sensibilidade de 28,4 mV/%RH, em uma faixa de 20 a 90%RH, podem ser fortes candidatos para a construção de sensores de umidade com alto desempenho para várias aplicações [75].

Por fim, é válido ressaltar que, além da alumina, outros tipos de materiais como as cerâmicas LTCC [76] foram aplicados, com bons resultados, como substrato, embora o sensor baseado em poliamida tenha características superiores [77]

Neste capítulo foi abordada, basicamente, uma revisão sobre alguns dos tipos de sensores de gases baseados em estruturas de eletrodos interdigitados, reportados recentemente pela literatura. Nele, características construtivas e parâmetros de desempenho do estado da arte dos dispositivos, foram descritos e comparados com o sensor utilizado neste trabalho de tese.

CAPÍTULO 4 Espectroscopia de impedância

4.1 Introdução

A ferramenta mais adequada e comum para estudar as propriedades elétricas de zeólitas e sólidos nanoestruturados relacionados, os quais são condutores iônicos ou mistos eletrônicos/iônicos, é a Espectroscopia de Impedância complexa (IS). Este método evoluiu para um importante método de caracterização dentro do campo de atuação interdisciplinar das ciências dos materiais, uma vez que tal técnica tem sido aplicada para caracterizar os diversos tipos de materiais. Além disso, se comparado com outros métodos, é uma ferramenta

relativamente barata [79 – 82]. A IS é um método experimental, que detecta a dinâmica no tempo de um sistema de eletrodo / amostra.

A IS tem se destacado como uma excelente técnica em aplicações na eletroquímica e na ciência de materiais [79]. É um método relativamente novo e poderoso de caracterização de muitas propriedades elétricas de materiais e suas interfaces com eletrodos eletronicamente condutores.

A técnica de IS baseia-se na análise da resistência que materiais sólidos ou líquidos apresentam à passagem de corrente (I) ao serem submetidos a um potencial (V), aplicado em uma larga faixa de frequências, geralmente entre 10^{-2} e 10^7 Hz [79-82].

Em muitos materiais, principalmente aqueles tidos como isolantes, a impedância varia com a frequência da tensão aplicada e com a temperatura. Além dessas variáveis, há outras envolvendo, inclusive, as características estruturais do material. A análise do comportamento da impedância de um dado material em função da frequência é denominada espectroscopia de impedância [79].

Quando um circuito elétrico é conectado a uma fonte de corrente alternada (C.A.), a noção de resistência, como um parâmetro que usualmente se atribui a resistores, deve ser ampliada, já que capacitores e indutores também oferecem resistência à passagem de uma corrente elétrica variável no tempo. A resistência que esses componentes opõem à corrente alternada é denominada de reatância, sendo a ação conjunta entre as resistências e reatâncias, definida como impedância do sistema [83, 84].

A impedância pode ser descrita como a resistência oferecida a um sinal elétrico alternado, a qual representa a dissipação de energia relacionada à resistividade do meio, bem como considera a defasagem entre os sinais de entrada e saída. A impedância pode ser expressa por um número complexo da seguinte forma:

$$Z_{j\omega} = Z' + jZ'' \quad (3)$$

E Z' e Z'' sendo números reais dependentes da frequência, relacionados com a magnitude da impedância e com a fase, através das equações:

$$Z = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (4)$$

$$\operatorname{tg} \phi = + \frac{Z''}{Z'} \quad (5)$$

Sendo ϕ o ângulo de fase e $\omega = 2\pi f$ a frequência angular em rad/s, sendo que f é a frequência em Hz.

Logo, se conhecermos a impedância de um sistema, podemos então determinar suas componentes real e imaginária, representadas por Z' e Z'' . Também, de posse dos valores da impedância podemos determinar o valor da permissividade elétrica complexa.

A IS consiste em submeter a amostra a ser analisada, a um campo elétrico alternado de pequena amplitude dada por $V = V_0 \exp(j\omega t)$, com frequência variável $\omega = 2\pi f$. Por sua vez, tal amostra responderá com uma corrente alternada $I = I_0 \exp j \omega t + \phi$.

Fatores intrínsecos como a composição química, estrutura molecular ou cristalina, homogeneidade, presença e tipo de portadores de cargas, afetam o espectro obtido. Além disso, outras variáveis extrínsecas, como a temperatura e a pressão, podem ser controladas, tendo seus efeitos sobre a amostra estudados através desta técnica.

É conveniente separar a espectroscopia de impedância em duas categorias [85], a saber: em espectroscopia de impedância eletroquímica, a qual envolve a análise de materiais nos quais a condução iônica é predominante; e em uma segunda categoria que envolve o estudo de materiais dielétricos, ou seja, sólidos e líquidos não condutores cujas características elétricas envolvam a orientação de dipolos, bem como materiais nos quais a condução eletrônica seja predominante [85]. Vale ressaltar que, experimentalmente, não há diferenças entre ambas as categorias, senão pelo fato de que a segunda utiliza a constante dielétrica ao invés da impedância, utilizada pela primeira.

A espectroscopia de impedância foi utilizada com sucesso na caracterização de diversos materiais, como por exemplo, eletro cerâmicas, polímeros, cristais líquidos, semicondutores [85-89] e sensores [90].

Em relação ao sinal aplicado ao sistema, a resposta à perturbação aplicada, pode diferir em fase e amplitude. Portanto, medidas da diferença de fase e da amplitude dos sinais

da corrente e tensão, ou das componentes real e imaginária da impedância, permitem a obtenção do espectro de impedância para o dispositivo sob teste.

Nesse contexto, existem várias técnicas de medição da impedância [83, 85]. Inicialmente era utilizado uma ponte de Wheatstone com um gerador de CA, através do qual era permitido determinar a resistência e a capacitância efetivas de uma célula em função da frequência [91] e, a partir desses valores, era obtida uma impedância. A utilização de um osciloscópio de feixe duplo e dois canais, onde um dos canais registra o potencial aplicado e o outro, corrente resultante no circuito, se torna possível obter a impedância da amostra, bem como a fase e as amplitudes da tensão e da corrente no circuito [92]. Há ainda o método de detecção sensível à fase (*phase sensitive detection – PSD*), através do qual um amplificador tipo *lock-in* em conjunto com um potenciostato é utilizado para obter a impedância do material com boa precisão e a um custo relativamente baixo.

Analisadores de resposta em frequência (*frequency response analyzer – FRA*), são instrumentos [93] que, por meio de uma integração digital realizada internamente, fornecem as componentes real e imaginária da impedância, apresentando como principais vantagens a excelente precisão e o amplo intervalo de frequências (largura de banda) [94].

A Figura 10.a ilustra o esquema de ligação básica para medição de impedância no circuito sensor. Como se pode notar, tanto a saída do gerador, que irá fornecer a excitação C.A. (de pequena amplitude e frequência variável) ao circuito sensor, quanto os bornes de entrada de tensão, através dos quais serão obtidos os dados de tensão do sensor sob teste, estão ligados em paralelo com o dispositivo IDC-S. O borne de entrada da corrente será responsável por medir a corrente que flui através do circuito sensor. De posse destas duas grandezas de entrada (tensão e corrente), é obtida a impedância da amostra, após processamento ($Z=V/I$) no analisador de impedância. As Figuras 10.b-c ilustram, respectivamente, os circuitos equivalentes da saída do gerador e do estágio de entrada do analisador, o qual é composto de conversores C.C./C.A., e de um estágio de condicionamento de sinais composto de filtros capacitivos e de um amplificador de entrada [79].

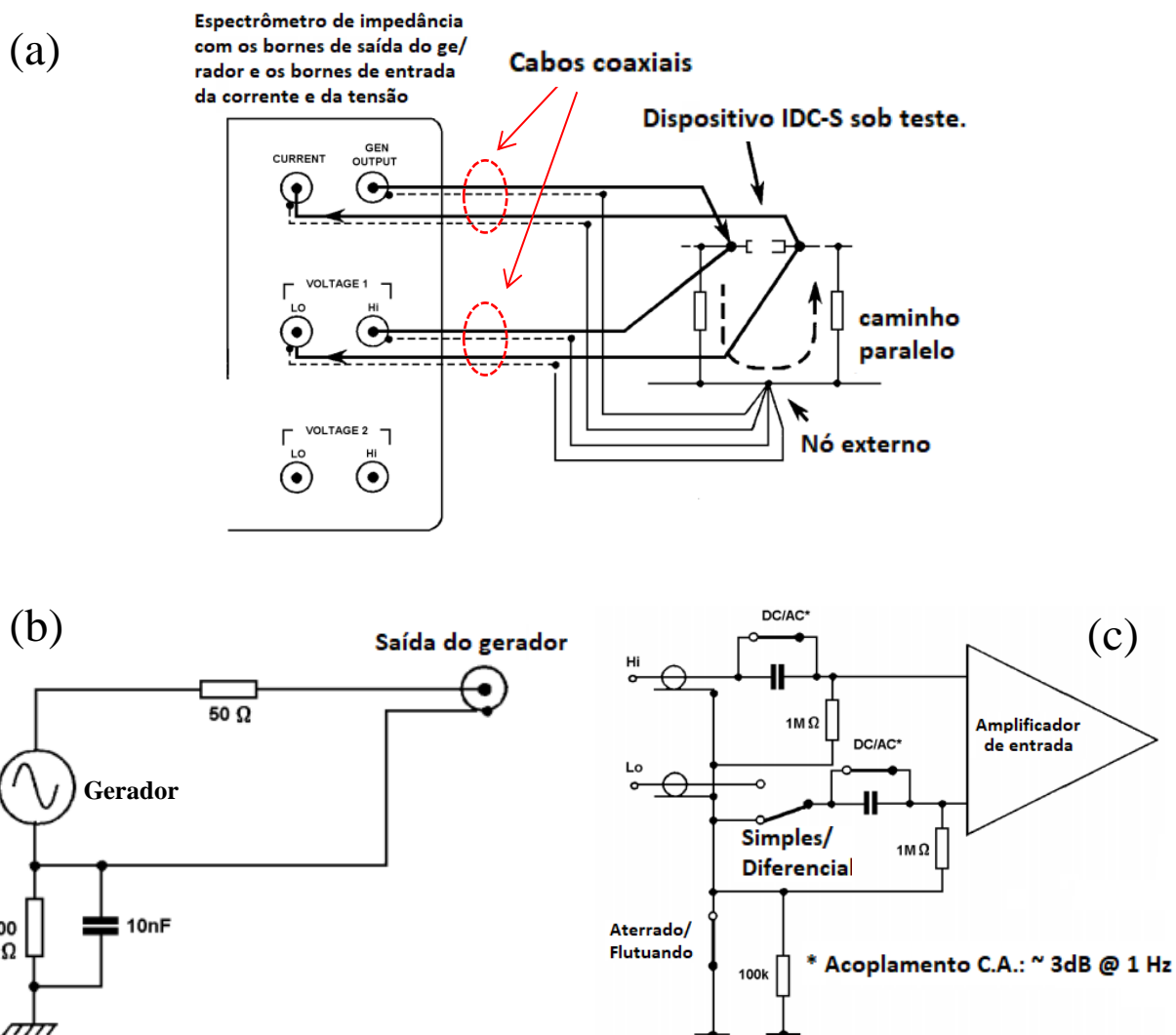


Figura 10 Espectrômetro de impedância: (a) esquema de conexão para medição de impedância, (b) circuito equivalente da saída do gerador, (c) circuito equivalente da entrada do analisador. Adaptado de [94].

Neste trabalho, a fim de se realizar as medidas de espectroscopia de impedância em função da frequência e da temperatura, foi utilizado um espectrômetro de impedância da Solartron, modelo SII260, pertencente ao Laboratório de Cristais Líquidos do departamento de Física da UEM – DFI (Figura 11). Tal equipamento, que mede parâmetros da resistência (parte real) e da reatância (parte imaginária), pode operar sobre uma faixa de 10 μ Hz a 32 MHz, com uma resolução máxima de 10 μ Hz.

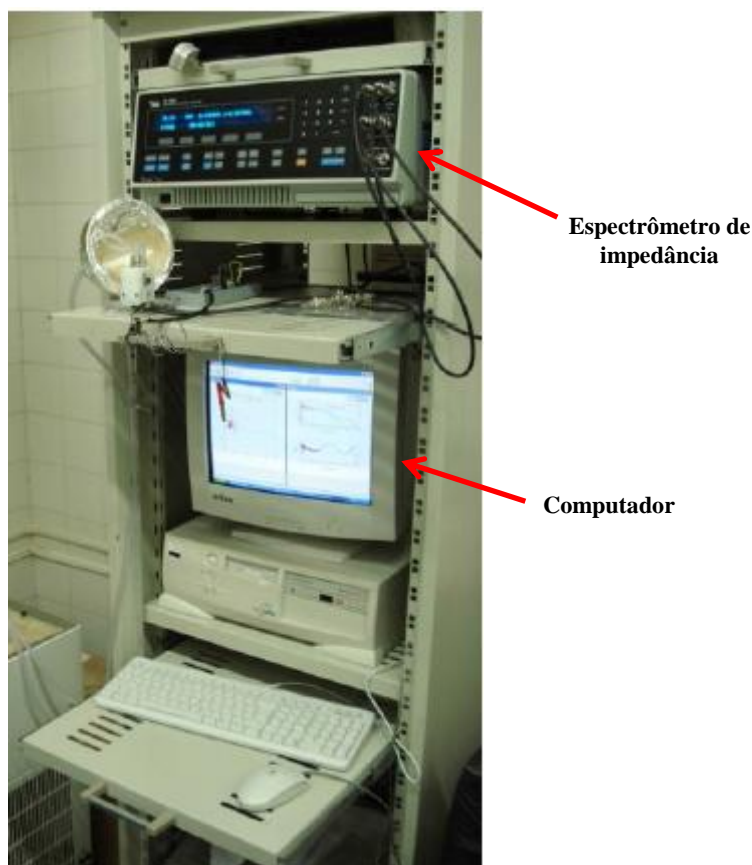


Figura 11 Espectrômetro de impedância do laboratório de cristais líquidos do departamento de Física - UEM

4.2 Representação gráfica da impedância

O estudo de um determinado sistema, analisado de um ponto de vista empírico, geralmente resulta em um conjunto de valores medidos (dados amostrais), os quais representam a resposta do sistema a certo tipo de estímulo aplicado durante a realização do experimento. Nesse caso, a representação gráfica dos dados amostrais se torna um método relevante [95] já que, fornece uma representação visual para o comportamento do sistema, além de permitir a obtenção de parâmetros relativos ao fenômeno estudado.

Como foi visto, a impedância de um circuito geralmente é constituída por uma parte real e uma parte imaginária, sendo a representação gráfica dessas quantidades denominada de espectro de impedância. As representações mais comuns para impedância [83, 85, 96, 97], em relação aos circuitos elétricos, são os diagramas de *Nyquist* (ou de *Argand*) e de resposta em frequência.

No diagrama de *Nyquist* (plano complexo), a parte imaginária da impedância Z'' , é representada em função da parte real da impedância Z' , para toda a faixa de frequência analisada ω [98].

Desta forma, cada ponto neste tipo de gráfico representa a impedância a uma dada frequência. Já no diagrama de resposta em frequência, o módulo da impedância Z , e o ângulo de fase ϕ , são representados em função do logaritmo da frequência angular ω [98]. A Figura 12 ilustra as diferentes vistas dos dados de impedância. Os dados de impedância são os pontos em vermelho, sendo as suas projeções sobre o plano $Z' - Z''$ e planos $Z'' - \nu$ chamados, respectivamente, de curva de Nyquist e diagrama de Cole Cole [98].

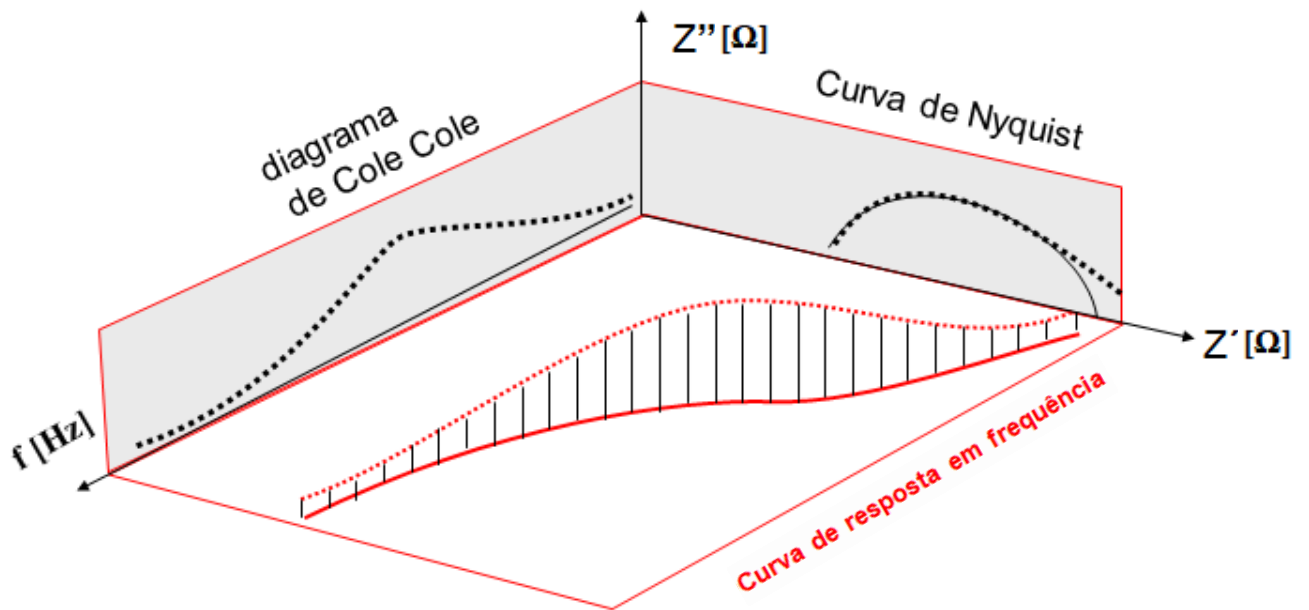


Figura 12 Diferentes vistas dos dados de impedância. Adaptado de [98].

Na curva de resposta em frequência, a impedância é traçada com o log da frequência sobre o eixo x , enquanto que o valor absoluto da impedância e o desvio de fase é traçado sobre o eixo y , conforme ilustrado nas Figuras 13.a-b. A Figura 13.a é traçada a partir da aplicação dos dados referentes à parte real (resistência) e a parte imaginária (reatância) obtidos das amostras sob teste, na equação 4, a qual irá descrever o comportamento da magnitude da impedância da amostra, com relação a uma faixa de frequência de varredura. Similarmente, a Figura 13.b é traçada a partir da aplicação dos dados referentes à parte real (resistência) e a parte imaginária (reatância) obtidos das amostras sob teste, na equação 5, descrevendo assim, o comportamento de desvio de fase da amostra, com relação a uma faixa de frequência de varredura.

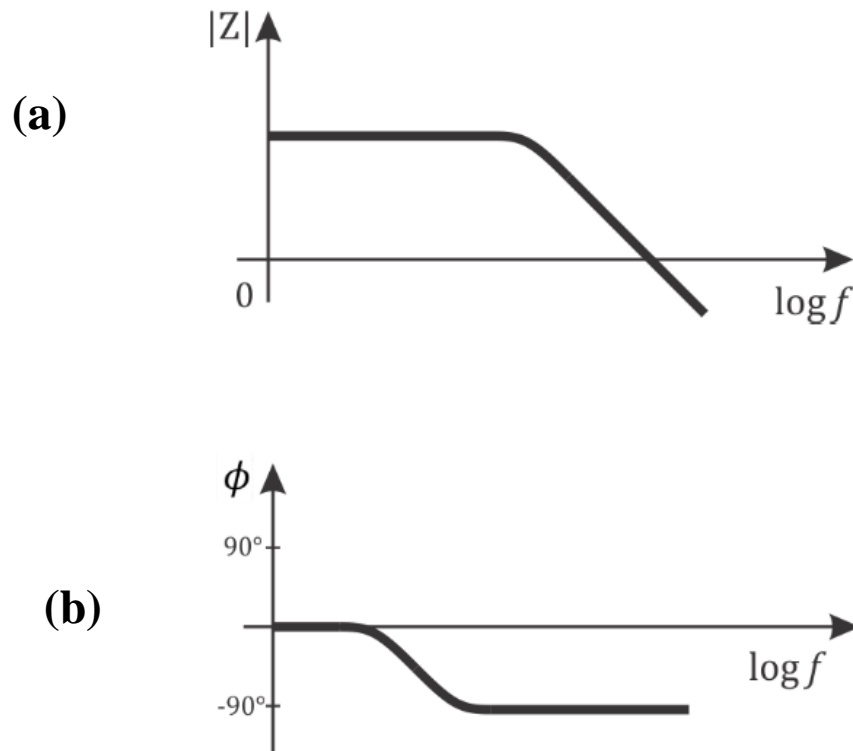


Figura 13 Curva de resposta em frequência para um circuito RC paralelo: (a) Módulo da impedância, (b) fase [99].

Já na curva de *Nyquist*, a impedância pode ser representada como um vetor de comprimento $|Z|$. O ângulo entre este vetor e o eixo x é ϕ . A sua principal limitação, em relação ao diagrama de resposta em frequência, é a falta de informação sobre a frequência que foi usada para registrar cada ponto (Figura 14). Nesse gráfico, os dados de baixa frequência estão no lado direito da curva e os de mais alta frequência estão no lado esquerdo.

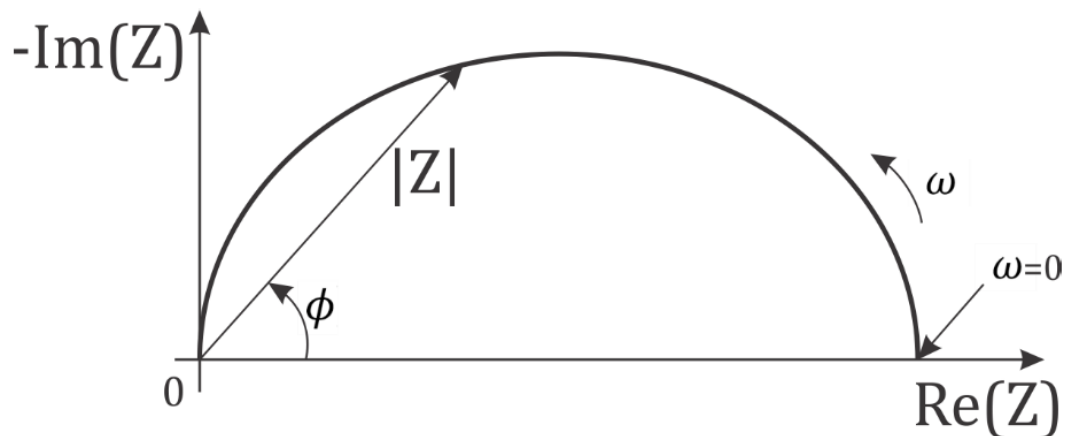


Figura 14 Curva de *Nyquist* para um circuito RC paralelo [99].

Neste capítulo abordou-se sobre algumas técnicas de medição de impedância existentes, dando-se uma ênfase especial nas vantagens apresentadas pela técnica de espectroscopia de impedância, a qual foi utilizada neste trabalho. Os três modos de representações gráficas da impedância foram descritos e explanados.

CAPÍTULO 5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

5.1 Materiais e métodos

A primeira parte deste trabalho foi composta pela fabricação das microestruturas capacitivas (no laboratório do Centro de Componentes Semicondutores e Nanotecnologias – CCS Nano da Unicamp) sobre a superfície de substratos cerâmicos de Alumina (Al_2O_3), utilizando distâncias entre eletrodos de 20 μm .

A segunda parte (experimental) deste trabalho (com zeólita LTA) foi realizada no Laboratório de Cristais Líquidos, do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá – UEM, enquanto que a terceira e última parte (experimental - utilizando zeólita ZSM-5) foi realizada nas dependências do Departamento de Engenharia Química da UEM.

Neste trabalho foram avaliados dois diferentes sensores de umidade baseados em zeólita, sendo que no primeiro caso, os sensores capacitivos interdigitais (IDC-S) foram revestidos com filmes de zeólita do tipo LTA (Linde Tipo A) com relação Si/Al de 1,28; e no segundo caso foi feita a avaliação de um sensor de umidade baseado no zeólita ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-5), com Si/Al de 23.

As etapas relacionadas à seleção das microestruturas capacitivas, bem como das zeólitas utilizadas neste trabalho, são descritas na sequência.

5.1.1 Seleção das microestruturas capacitivas

A escolha do sensor baseado em eletrodos interdigitais se deu devido a algumas características importantes pertinentes a eles, conforme já descritas na seção 1.0, tais como a capacidade de ser utilizado numa ampla gama de frequências, controle da intensidade do sinal através da alteração das dimensões, múltiplos efeitos físicos na mesma estrutura e modelagem simplificada em duas dimensões quando a razão de aspecto do comprimento do eletrodo pelo comprimento de onda espacial do sensor for muito maior que a unidade.

As microestruturas capacitivas utilizadas neste trabalho possuem 32 eletrodos, com as seguintes dimensões: 20 μm de largura dos eletrodos e de distâncias entre eletrodos; aproximadamente 2 μm de espessura; 560 μm de comprimento de eletrodo. Foram construídos sobre substratos de alumina (Óxido de alumínio) com 96% na fase α – *alumina*, da empresa 3M[®] [100].

Neste trabalho de tese, optou-se pela utilização de alumina (óxido de alumínio) como substrato na confecção de tais microestruturas, devido as suas características elétricas e mecânicas desejáveis, tais como, alta dureza, propriedades hidrofílicas, baixo coeficiente de expansão térmica e alto coeficiente de condutividade térmica, as quais são algumas das propriedades físicas que torna vantajoso o uso da alumina, além de ser um material de baixo custo e de fácil obtenção.

Além disso, tal substrato utilizado possui característica hidrofílica e apresenta uma boa adsorção das moléculas de água na superfície, tendo dimensões de 25 mm \times 25 mm \times 0,6 mm (Figura 15), tamanho médio do grão de 3-5 μ m e rugosidade de superfície máxima de 6 μ m. Outros detalhes das microestruturas capacitivas serão abordados, posteriormente, na seção 5.5.

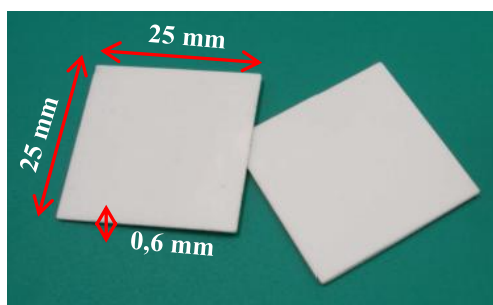


Figura 15 Lâminas de Alumina usadas como substrato.

5.1.2 Seleção das Zeólitas

Foram utilizadas amostras de zeólitas sintéticas NaA (vide apêndice A) da empresa Oxanyl, bem como de zeólitas ZSM-5 da empresa Alsi-Penta. Tais zeólitas serão caracterizadas posteriormente, na seção 6.2.

A escolha da zeólita como camada de detecção foi motivada pelo fato da possibilidade de se ter uma relação satisfatória entre a seletividade e a sensibilidade deste material. Seletividade que é obtida através da customização do tamanho dos poros da zeólita, durante a sua sintetização; e sensibilidade que é obtida através da utilização de zeólitas que possuam afinidades com o analito alvo desejado. Foi decidido pela zeólita LTA, a fim de se analisar o comportamento da zeólita mais hidrofílica de todas, diante da exposição de quantidades bem pequenas de umidade (ou seja, traços de umidade medidos em ppmv). Já a zeólita ZSM-5 foi escolhida, a fim de se analisar o comportamento de uma zeólita mais hidrofóbica, mediante a exposição de umidade em níveis ambientais com maiores teores de umidade (ou seja, medição de umidade relativa RH). Maiores detalhes sobre a diferença entre as unidades de medidas ppmv e RH são descritas no Apêndice B.

5.2 Fabricação dos eletrodos interdigitais

A Figura 16.a ilustra as etapas do processo de fabricação das microestruturas capacitivas mencionadas na seção 5.1.1, onde foi empregada a técnica de metalização via úmida.

As microestruturas planares foram produzidas utilizando-se um método tradicional (metalização realizada pela aplicação de pastas condutoras na superfície do substrato de Alumina) de deposição eletrolítica de metais, com algumas modificações (isto é, processo de deposição ou metalização via úmida, o qual envolve limpeza, corrosão, ativação catalítica e deposição eletrolítica) para minimizar custos e simplificar o processo. Antes de se iniciar o processo de metalização o substrato de Alumina foi, sucessivamente, submetido à limpeza, corrosão controlada e nucleação, em solução aquosa e mascarado por fotolitografia. Após cada passo, a amostra foi enxaguada em água deionizada (18,2 MΩ cm) [100].

Utilizou-se uma solução não comercial de Ni-P, como camada de adesão, a fim de promover uma maior aderência da camada condutiva de ouro no substrato, contendo cloreto de níquel, hipofosfito, acetato, cloreto de amônio e estabilizador para a deposição (auto-catalítica) do processo eletrolítico da camada da adesão. Esta solução foi preparada em pH 5,5 e a uma temperatura de 60 °C. A camada de Ni-P foi então engrossada com ouro utilizando uma solução de eletrolítica comercial da empresa Umicore (AURUNA[®] 553). Durante a deposição eletrolítica, todas as estruturas foram interconectadas. Finalmente, após o espessamento, as interligações das estruturas metálicas foram removidas por ataque químico (Figura 16.b), onde o substrato de Alumina foi imerso em uma solução aquosa a 40 °C (da empresa UMICORE) para a remoção do Au (sob agitação mecânica), sendo em seguida imerso em uma solução aquosa contendo Ácido Fosfórico (H₃PO₄) e Ácido Nítrico (HNO₃) para a remoção do Ni-P [100]. A Figura 16.c ilustra uma microfotografia da estrutura fabricada.

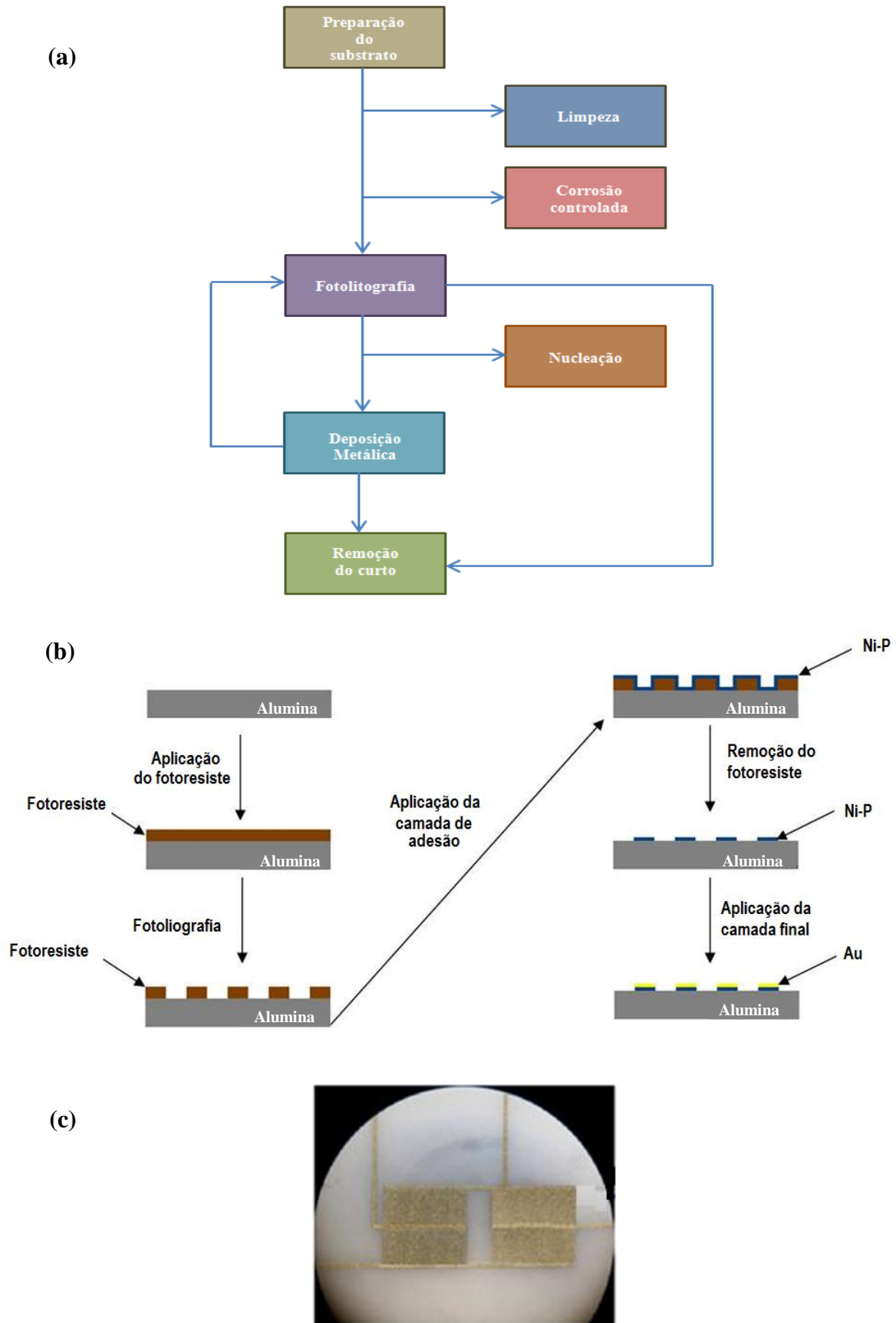


Figura 16 Fabricação das microestruturas capacitivas: (a) sequência do processo, (b) sobre o substrato de Alumina, (c) microfotografia dos IDCs fabricados. (a) e (b) adaptados de [100].

5.3 Construção do módulo experimental

As partes que foram desenvolvidas e confeccionadas para a implementação do módulo experimental (Figuras 17.a-c) têm sua constituição, da seguinte maneira:

1 - Painel e a base (de apoio) do módulo, feitos em MDF.

2 - Medidor de vazão (tubo de vidro graduado) baseado em fluxímetro de bolhas (Figura 17.a), bem como do visor de vidro da câmara de reação (o qual permitiu a visualização do IDC- S durante os experimentos).

3 - Confeção e a fixação no painel da câmara de reação (de alumínio), da tampa hermeticamente fechada da câmara de reação e do misturador de gases (todos feitos a partir de tarugos de alumínio). Também foram realizadas montagens das tubulações, conexões, válvulas e válvulas agulha; confecção e instalação do misturador de gases (de alumínio) (Figura 17.b) e dos suportes de fixação do medidor de vazão (tubo de vidro graduado) baseado em bolha de sabão, bem como dos dois rotâmetros comerciais e do conector na câmara de reação por onde passavam os terminais do IDC-S, do termopar usado pelo controlador de temperatura e dos fios de alimentação do aquecedor. Após a inserção dos terminais do IDC-S, do termopar e dos condutores de alimentação do aquecedor, através do conector indicado na Figura 17.c, foi feita a vedação do mesmo através de uma película flexível aderente, chamada de *Parafilm*, a fim de que fosse mantida a hermeticidade do sistema. A Figura 17.d ilustra o esquema da ligação do painel do módulo experimental. Conforme será abordado com mais detalhes na seção 5.7, foram empregados dois cilindros com diferentes teores de umidade, um contendo nitrogênio seco e o outro contendo nitrogênio úmido (N_2 com 300 ppmv H_2O). Foi construído e instalado um misturador de gás a montante da câmara de reação de modo a proporcionar uma maior homogeneização dos gases, antes que os mesmos atingissem a câmara de reação (local onde foi fixado o IDC-S para os testes). Tanto o misturador como a câmara foram fabricados a partir de tarugos de alumínio. Os fluxos de gás foram medidos usando rotâmetros comerciais e um medidor de bolhas de sabão. As válvulas e as válvulas agulhas foram usadas, respectivamente, para abrir ou fechar o fluxo de gás em algum trecho do módulo experimental e para fazer o ajuste fino (mais preciso) da vazão de gás. Utilizou-se uma bomba de vácuo para acelerar a secagem da zeólita após a medição, uma vez que a temperatura máxima utilizada nas experiências foi de 200 °C.

Ressalta-se ainda que, o desenvolvimento e confecção de tal módulo foram estabelecidos em um ambiente controlado em termos de temperatura, umidade e vazão, com o auxílio de câmaras herméticas, de anilhas de borracha para vedação de juntas, de válvulas e

rotômetros para ajuste preciso do fluxo, bem como, de um controlador de temperatura calibrado, com o objetivo de mitigar a influência que quaisquer outras variáveis ambientais (indesejáveis) pudessem causar para o propósito deste trabalho.

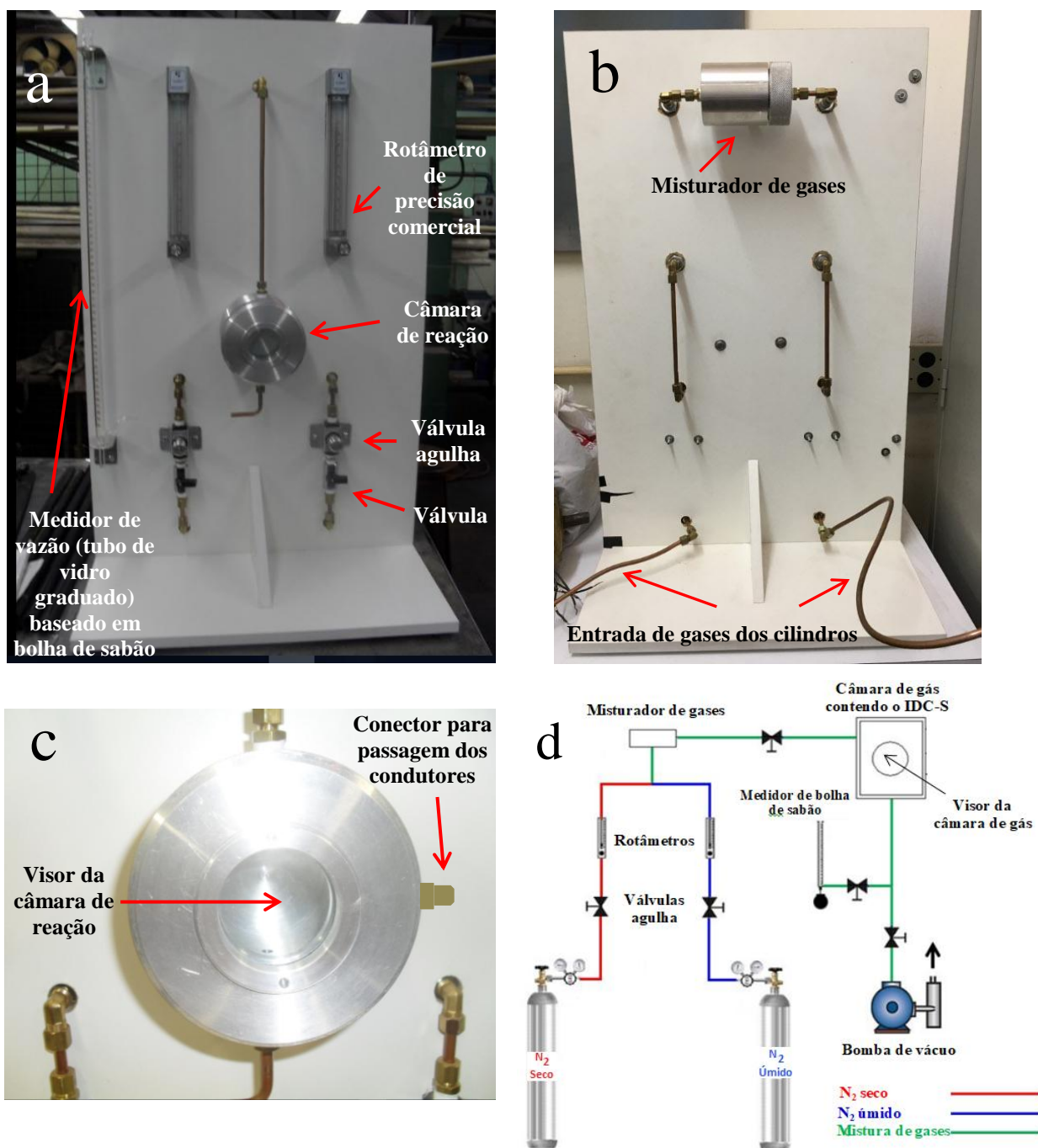


Figura 17 Módulo experimental: (a) Visão frontal; (b) Visão traseira; (c) Câmara de reação; (d) esquema de ligação.

5.4 Deposição dos cristais de zeólita sobre os eletrodos interdigitais

O processo utilizado para a deposição de zeólitas sobre o substrato foi baseado na tecnologia conhecida como micro gotas. Tal deposição, a qual fora realizada nas dependências dos laboratórios do departamento de engenharia química da UEM, é realizada utilizando-se uma micro seringa (modelo *Microliter 800 series*, da Hamilton) com o auxílio de um microscópio com iluminação externa, usado para facilitar a visualização da zeólita, durante e após, o processo de deposição sobre o substrato (Figuras 18.a-b). A Figura 18.c ilustra uma micro-deposição de cristais de zeólita ao longo de um intervalo de tempo em que ocorre a evaporação do solvente, a fim de que a zeólita se distribua uniformemente sobre a superfície do substrato.

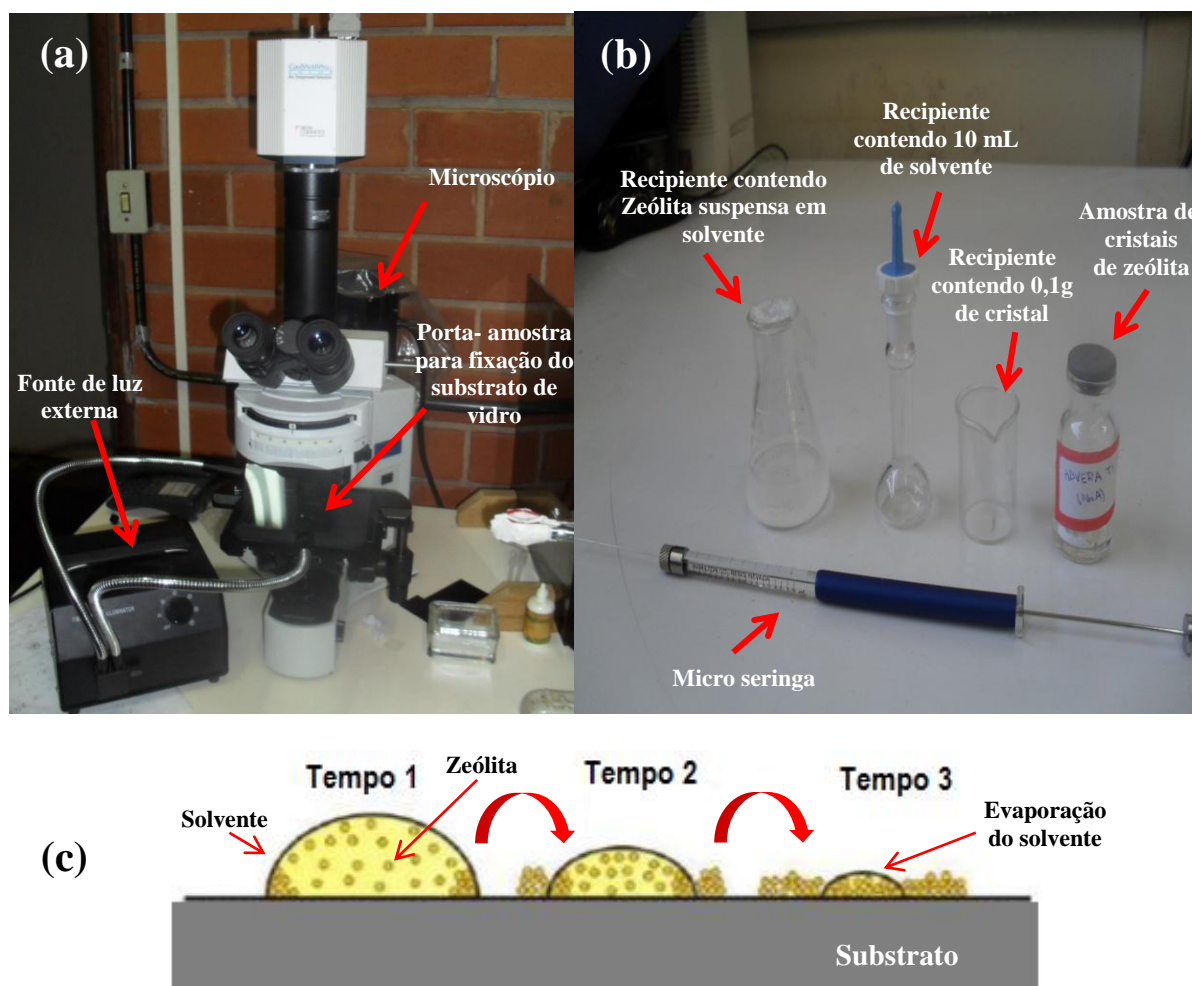


Figura 18 Acessórios utilizados para deposição da zeólita (a) na visualização e (b) na aplicação, (c) etapas da micro-deposição.

A despeito da existência de outros métodos utilizados para a deposição de zeólita sobre substrato, de maneira mais homogênea, tais como o método Opal e o de Ligação

Covalente, foi selecionado a tecnologia de Micro Gotas, devido ao fato dela ser consideravelmente mais simples e fornecer um controle preciso da quantidade total da zeólita depositada [1]. Destaca-se ainda que, a sua homogeneidade poderia ser melhorada aumentando-se o número de gotas e reduzindo o seu tamanho, para obter um filme mais uniforme sobre a superfície do IDC [1].

Antes da realização da deposição definitiva dos cristais de zeólita sobre o substrato de Alumina (no IDC), foram feitos testes preliminares de tal deposição em lâminas (substratos de teste) de vidro, onde suspensões dos cristais de zeólita A (LTA) foram realizadas em quatro tipos de solventes, a saber: etanol, hexano, isopropanol e água, a fim de se verificar a homogeneidade dos cristais, após a evaporação de cada solvente testado. Nesse caso, foi feita a suspensão de 1% de massa, o que equivale a se diluir 0,1 g de cristais em 10 mL de cada um dos quatro solventes, dispostos em quatro recipientes diferentes. Tais recipientes foram colocados em um banho ultrassônico (Figura 19) por aproximadamente 10 minutos, com o intuito de tornar a suspensão mais homogênea permitindo que os cristais sejam dispersos, conforme ilustrado na figura a seguir.



Figura 19 Banho ultrassônico

Após realizadas as suspensões, foi feito o abastecimento da micro seringa, a partir do qual foram depositadas micro gotas de 5 μ L sobre o substrato (de teste) de vidro. Após a evaporação do solvente, que ocorreu em média 5 minutos após a deposição das micro gotas, os cristais de zeólitas aderiram a superfície do substrato devido às forças eletrostáticas. Tal procedimento foi repetido por 10 vezes até serem obtidos 50 μ L de volume (Figura 18.c).

Como já mencionado, foram feitos testes com quatro tipos de solventes, a saber: etanol, hexano, isopropanol e água. Como o objetivo era encontrar um solvente que, após evaporado, deixasse um bom espalhamento das zeólitas sobre o substrato, bem uniforme e sem aglomerações. O solvente escolhido para esse propósito foi o isopropanol uma vez que apresentou o melhor espalhamento dos cristais de zeólita, deixando-a bem dispersa (Figura 20). Nas figuras 20 a 22, a região amarelada (ao fundo) corresponde à lâmina de vidro, usada como substrato de teste, enquanto que as pigmentações acinzentadas correspondem aos cristais de zeólitas depositados sobre a lâmina. Devido à transparência do vidro, foi necessário aplicar um fundo branco sob o mesmo (no porta amostra do microscópio) e emitir uma luz no sentido de baixo para cima através do vidro (com o auxílio de uma fonte externa de luz), a fim de se poder distinguir a base de vidro, dos cristais de zeólita depositados. A incidência desta luz sobre o fundo branco produziu o tom amarelado (no vidro) citado anteriormente.



Figura 20 Imagem de cristais de zeólitas depositadas utilizando isopropanol como solvente.

Dentre todos os solventes testados, aquele que apresentou a maior quantidade de aglomerações das zeólitas após a sua evaporação, foi o hexano (Figura 21). Uma provável explicação para esse comportamento de aglomerações é o fato do hexano ser um solvente sem polaridade (apolar).

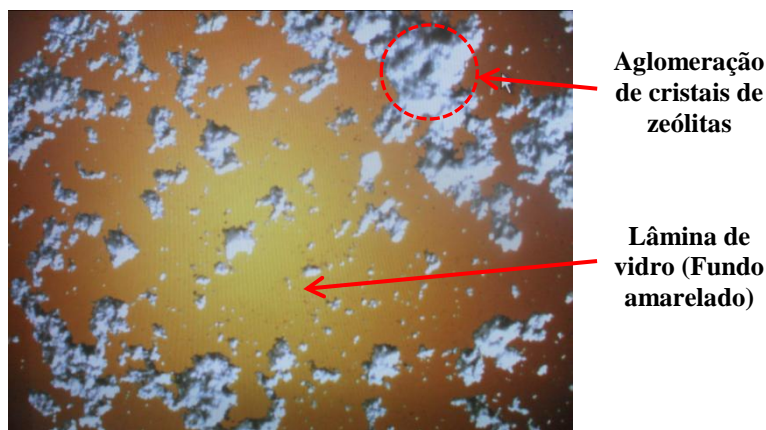


Figura 21 Imagem de cristais de zeólitas depositadas utilizando hexano como solvente.

Já a água foi o solvente que levou mais tempo para se evaporar e, nesse caso, a fim de se acelerar o seu processo de evaporação, o substrato foi colocado sobre uma chapa com uma temperatura de aproximadamente 100 °C, fato esse que levou a formação de várias regiões com aglutinações de zeólitas sobre o substrato (Figura 22).

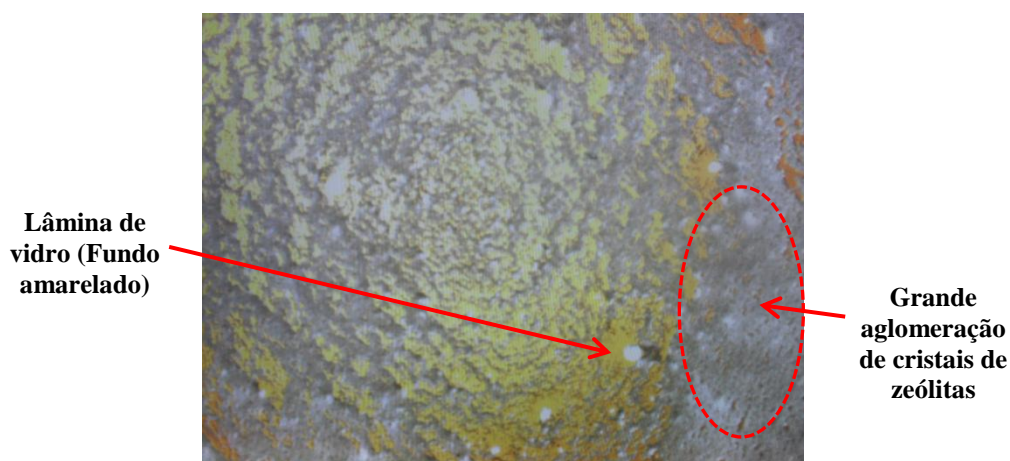


Figura 22 Imagem de cristais de zeólitas utilizando água como solvente.

Por fim, é válido ressaltar que o uso do etanol como solvente, proporcionou um controle menor no que tange ao tamanho das micro gotas (devido à baixa tensão superficial do etanol, que impossibilitou a formação das micro gotas), o que inviabilizou o seu uso como solvente, nesse trabalho, já que o desejado é que a deposição da zeólita ocorra sobre uma área limitada e pré-definida pelos IDCs.

Após o processo de deposição de zeólita, as amostras de IDC-S foram submetidas a um procedimento para remoção de gases, o qual ocorreu dentro da câmara de reação e sob um fluxo de nitrogênio seco de 100 mL/min, em 200 °C durante 24 h, e depois sob vácuo (~ 100 mm Hg) em 200 °C durante 24 h, a fim de remover qualquer umidade residual.

5.5 A estrutura do IDC-S e o processo de adsorção

As Figuras 23.a-c ilustram modelos que representam os dispositivos IDC-S em plena operação. Na Figura 23.a, tem-se uma visão tridimensional de um IDC-S revestido com zeólita e submetido ao processo de adsorção do composto químico. Pode-se ver que existem quatro estruturas capacitivas interdigitadas com eletrodos de ouro. A zeólita é depositada sobre toda a superfície do dispositivo, resultando numa alteração na capacitância quando ocorre a adsorção do composto químico.

Na Figura 23.b é ilustrado um modelo bidimensional de um IDC sem Zeólita, no qual tem-se uma variação da capacitância C em função somente da permissividade ϵ , do ar e do analito (vapor d'água, neste caso).

Já na Figura 23.c é ilustrado um modelo bidimensional de um IDC-S revestido com zeólita, cuja capacitância C varia em função da permissividade ϵ do ar, do analito (vapor d'água) e da zeólita, cuja a composição pode ser personalizada a fim de se aumentar a afinidade (seletividade), de adsorção, com relação ao analito desejado, o que levaria a uma captura de uma quantidade mais alta de analito em seus poros, acarretando em variações na impedância medida.

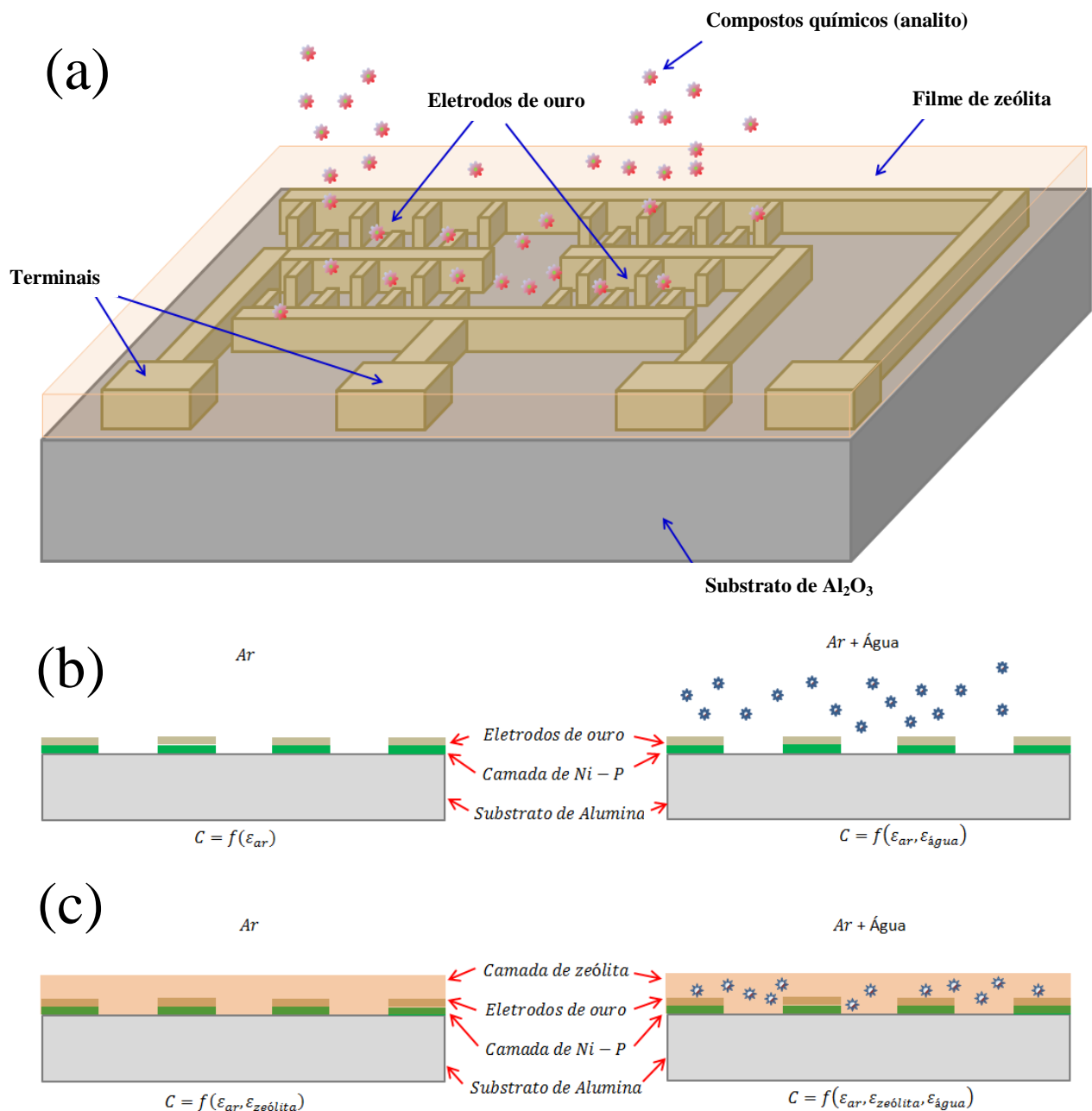


Figura 23 IDC-S: (a) Modelo em 3D em operação, (b) Modelo em 2D sem zeólita, (c) Modelo em 2D com zeólita.

No tocante ao processo de adsorção das moléculas de água na zeólita, pesquisadores têm descoberto que o momento do dipolo das moléculas de água adsorvidas em zeólitas hidrofílicas aumenta com o carregamento, até valores semelhantes ao momento dipolo da água em massa e, à medida que o momento do dipolo de água aumenta, a adsorção aumenta, já que as interações de água-zeólita / água-cátion se tornam mais fortes [101]. Autores demonstraram que nas zeólitas hidrofílicas, os cátions atuaram como centros de adsorção, em contraste com o que ocorre em zeólitas hidrofóbicas, onde a adsorção de água é amplamente influenciada por pequenas mudanças na estrutura da zeólita. Portanto, foi concluído que a mobilidade de cátions tem um grande efeito sobre a adsorção, uma vez que quando os cátions são mantidos fixos em suas posições cristalográficas, não podem migrar para posições mais favoráveis sobre a adsorção de água e a adsorção de água acaba sendo menor que quando os cátions são móveis [101].

A figura 24 ilustra uma zeólita LTA, após a adsorção de moléculas de água. É possível notar que as moléculas de água ocupando os poros e paredes da estrutura da zeólita.

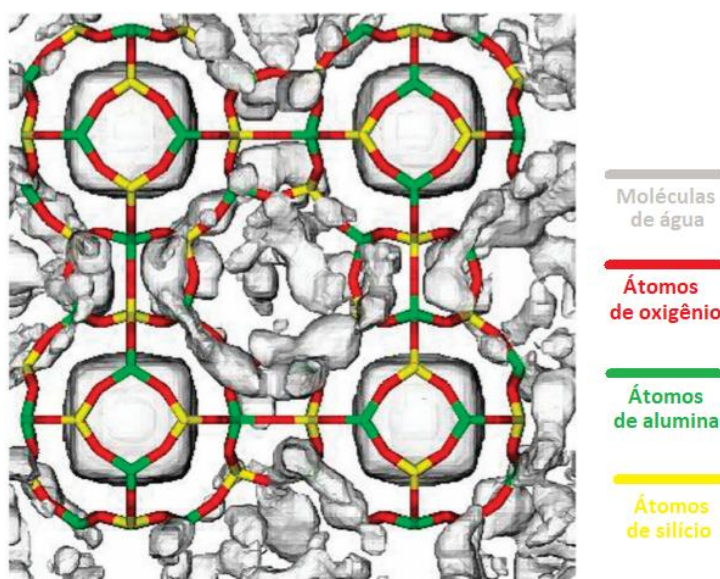


Figura 24 Estrutura de uma zeólita LTA hidratada. Adaptado de [101].

A Figura 25 ilustra microfotografias ampliadas, obtidas através de microscópio, do IDC-S (a) antes de haver a deposição da zeólita e (b) após haver a deposição de um volume total de 50 μL de micro gotas contendo zeólita (em destaque, imagem ampliada de um dos quatro eletrodos de um IDC-S coberto por pigmentos acinzentados – cristais de zeólita). A foto em destaque em (a), ilustra uma imagem ampliada da distância entre os eletrodos.

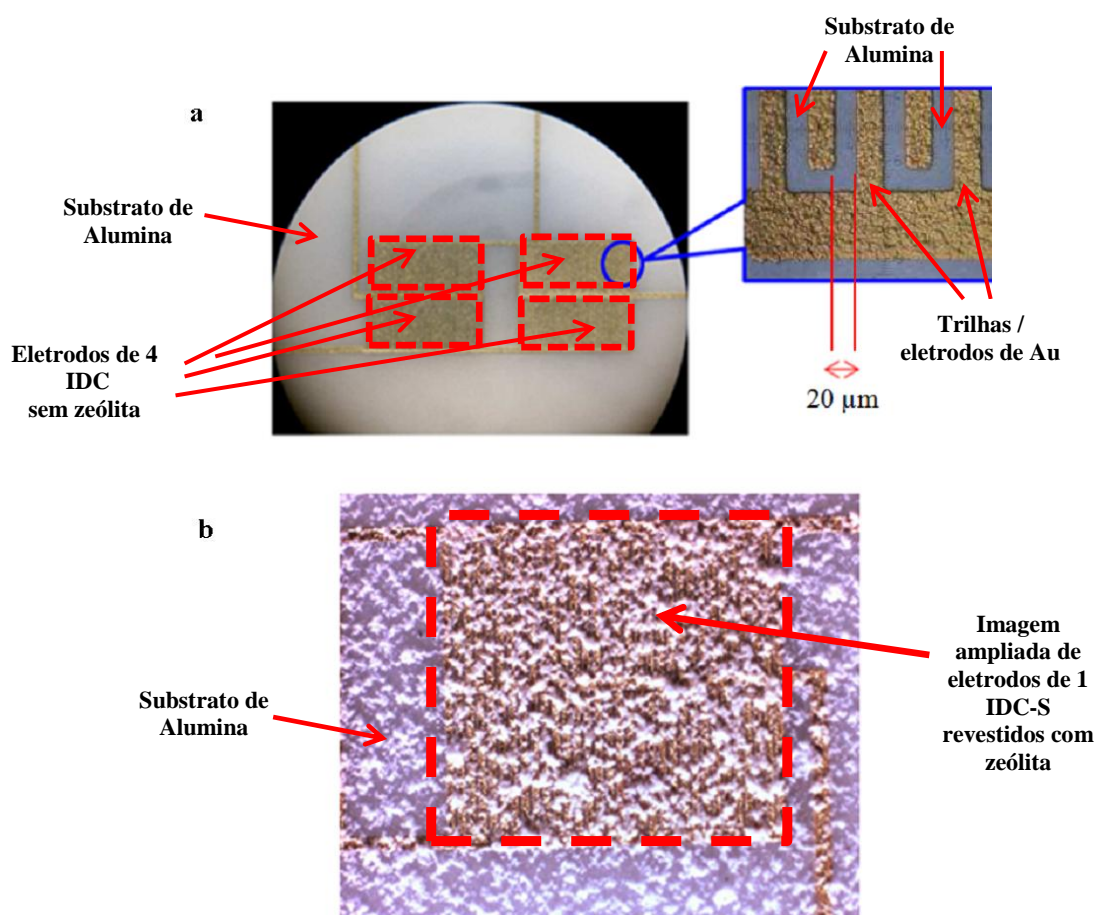


Figura 25 Estrutura do IDC-S (a) antes da deposição de zeólita e (b) após a deposição de zeólita.

5.6 Aquecedor

Na face oposta do substrato de alumina foi fixado um aquecedor flexível de resistência, o qual forneceu uma distribuição de temperatura uniforme por toda a área do IDC.

O Aquecedor (vide apêndice C) é feito de filme de poliamida isolado com densidade de potência 10 W/pol^2 em 28 V de tensão.

A tabela a seguir ilustra as características do aquecedor flexível. O aquecedor utilizado neste trabalho permitiu experimentos em faixas de temperatura de operação entre 25 °C a 200 °C.

Tabela 3 Características do aquecedor flexível

Temperatura de operação (°C)	Temperatura Máxima de operação com PSA – Adesivo Sensível a pressão (°C)	Espessura das camadas de filme de poliamida (Pol.)	Potência (W/pol^2)	Rigidez Dielétrica (Vca)	Raio Máximo de curvatura (Pol.)	Largura (Pol.) e comprimento (Pol.)
-200 a 200	149	0,002 e 0,001	10	1.250	0,032	1 x 1

A fim de ajustar a temperatura, um controlador de temperatura com resolução de $1\ \mu\text{V}$, da empresa *Lakeshore Cryotronics, Inc.* modelo 331 tem sido usado, o qual, a despeito da sua saída ser uma fonte de corrente, ele possui um limite de tensão de 50 V, o qual limita, também, a sua potência máxima.

Devido à limitação de tensão (de 28 V) do aquecedor, estar bem aquém daquela do controlador de temperatura (50 V), usou-se uma resistência em série com o aquecedor, para garantir que a tensão sobre o aquecedor não ultrapassasse o seu limite máximo de 28 V, fato esse que poderia danificá-lo. A Figura 26, ilustra bem tal situação:

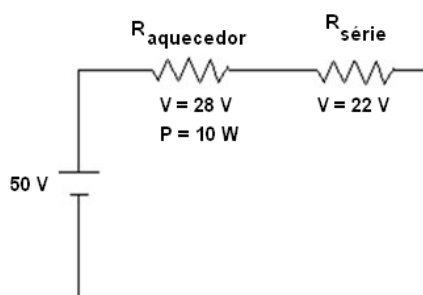


Figura 26 Esquema de ligação do aquecedor no controlador de temperatura.

Com a potência de 10W calculou-se o resistor serie, obtendo-se um valor do resistor comercial de $68\ \Omega$, o que resultou em uma tensão máxima, sobre o aquecedor, de aproximadamente 25,72 volts.

5.7 Medições de impedância

As respostas de impedância dos capacitores revestidos com zeólita foram medidas com um analisador de impedância SI1260 (*Solartron Group Ltd.*), utilizando uma tensão de excitação de 900 mV e uma faixa de frequência de 100 Hz a 1 MHz (com uma resolução de 10 μHz a 100 mHz). A ligação entre o analisador de impedância e o IDC-S, foi feita utilizando-se cabos coaxiais blindados RG58, pertencentes à família *Radioflex* (linha kmp) da empresa RFS (*Radio Frequency Systems*) com impedância nominal de $50\ \Omega$ (os quais seguem as exigências da Norma MIL-C17 e a Resolução da Anatel No. 470). Conectores BNC macho, bem como conectores BNC tipo T macho, ambos de $50\ \Omega$, foram crimpados (fixados) em uma das extremidades dos cabos, a fim de conectá-los ao analisador de impedância. Tanto o analisador de impedância, quanto os cabos de conexão foram aterrados (formando um modo de proteção por Gaiola de Faraday), a fim de se mitigar todo o ruído de interferência presente no ambiente.

Para o procedimento das medições de impedância, foram empregados dois cilindros com diferentes teores de umidade, um contendo nitrogênio seco (4.6 de N₂, da empresa Praxair) e o outro contendo nitrogênio úmido (N₂ com 300 ppmv H₂O, da empresa Linde Gás), como mostrado na Figura 27.

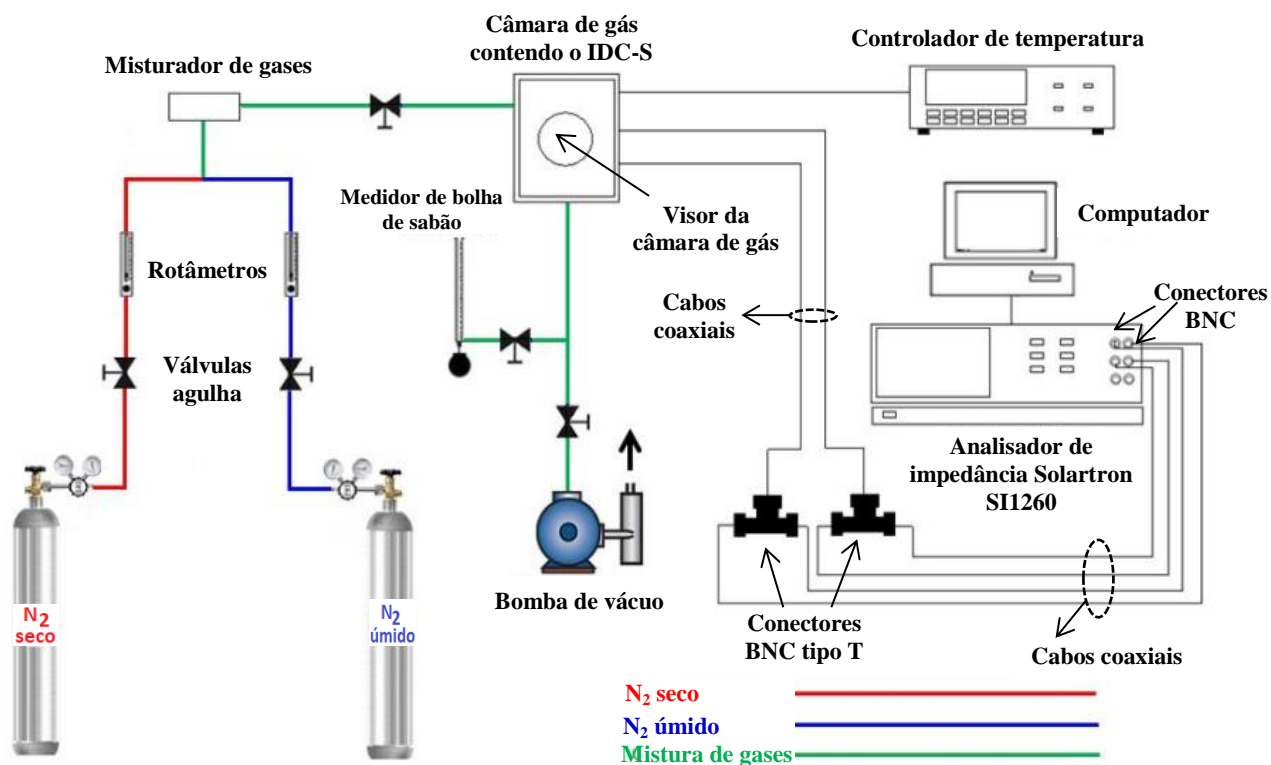


Figura 27 Esquema experimental

Foi construído e instalado um misturador de gás (Figura 17.b) a montante da câmara de reação de modo a proporcionar uma maior homogeneização dos gases, antes que os mesmos atingissem a câmara de reação (local onde foi fixado o IDC-S para os testes). Tanto o misturador como a câmara foram fabricados a partir de tarugos de alumínio.

O fluxo total de gás foi ajustado em $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Os fluxos de gás foram medidos usando rotâmetros comerciais (da empresa *Gilmont Accucal*) e um fluxímetro de bolhas. As válvulas e as válvulas agulhas foram usadas, respectivamente, para abrir ou fechar o fluxo de gás em algum trecho do módulo experimental e para fazer o ajuste fino (mais preciso) da vazão de gás.

Utilizou-se uma bomba de vácuo para acelerar a secagem da zeólita após a medição, uma vez que a temperatura máxima utilizada nas experiências foi de 200°C . Um termopar e um controlador de temperatura com resolução de $1 \mu\text{V}$ (Modelo 331, da *Lakeshore Cryotronics, Inc.*) foram utilizados para medir e manter uma temperatura de amostra

constante. No computador foi realizado o processamento dos dados adquiridos na parte experimental, através de um aplicativo de software customizado (*Labview*, versão 8.5) para esse fim.

Lançando-se mão da Tabela 4, nota-se que é possível obter fluxos de gases com diferentes níveis de degraus de umidade (Vide coluna 1 da Tabela 4: por exemplo, 50 ppm), ajustando-se apenas a composição da vazão de um ou de ambos os gases (seco e/ou úmido).

Neste trabalho optou-se por utilizar um gás de arraste inerte de N_2 a fim de se transportar o vapor de água até o dispositivo sensor localizado na câmara de reação. Já a escolha do gás inerte de N_2 seco foi tomada a fim de se obter um parâmetro de referência.

Desta forma, já que neste trabalho foram utilizados, ora, um fluxo de N_2 seco e ora, um fluxo de um degrau de N_2 úmido (com 300 ppm de H_2O), foi necessário:

- para a obtenção de um fluxo de N_2 seco: ajustar a vazão do cilindro contendo N_2 seco em $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, enquanto mantinha-se o cilindro contendo N_2 úmido, fechado;
- e para a obtenção de um fluxo de N_2 úmido (com 300 ppm de H_2O): ajustar a vazão do cilindro contendo N_2 úmido em $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, enquanto mantinha-se o cilindro contendo N_2 seco, fechado.

Só para título de exemplo, caso se desejasse usar um fluxo de gás de um degrau de N_2 úmido (com 50 ppm de H_2O) seria necessário ajustar-se a vazão do cilindro contendo N_2 seco em $83,34 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, enquanto mantinha-se o cilindro contendo N_2 úmido em uma vazão proporcional de $16,67 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, a fim de que a vazão total da mistura dos gases fosse aquela pré-estabelecida de $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

Tabela 4 Relações para composição de teor de umidade

Para um teor de umidade total de 300 ppm	Para uma vazão da mistura de $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	
Teor de umidade (ppm)	Cilindro seco - vazão	Cilindro úmido - vazão
0	$100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	fechado
50 (= 1/6 de 300 ppm)	$83,34 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (= 5/6 de $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)	$16,67 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (= 1/6 de $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)
100 (= 1/3 de 300 ppm)	$66,67 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (= 2/3 de $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)	$33,34 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (= 1/3 de $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)
150 (= 1/2 de 300 ppm)	$50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (= 1/2 de $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)	$50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (= 1/2 de $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)
200 (= 2/3 de 300 ppm)	$33,34 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	$66,67 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (= 2/3 de $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)
250 (= 5/6 de 300 ppm)	$16,67 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (= 1/6 de $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)	$83,34 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (= 5/6 de $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)
300	Fechado	$100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

Neste trabalho, optou-se pelo uso apenas do degrau de 300 ppm, em detrimento dos outros degraus apontados na tabela, devido à resolução do sistema.

CAPÍTULO 6 Resultados

6.1 Medições em nitrogênio seco

A fim de estudar a resposta do sensor, as medições de espectroscopia de impedância (IS) foram realizadas sob um fluxo de nitrogênio seco ($100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) tanto para um IDC-S sem zeólita como para um IDC-S revestido com zeólita LTA. A Figura 28 mostra os diagramas de resposta em frequência (analisado em 90°C) para um IDC-S sem Zeólita e para um IDC-S revestido com zeólita LTA.

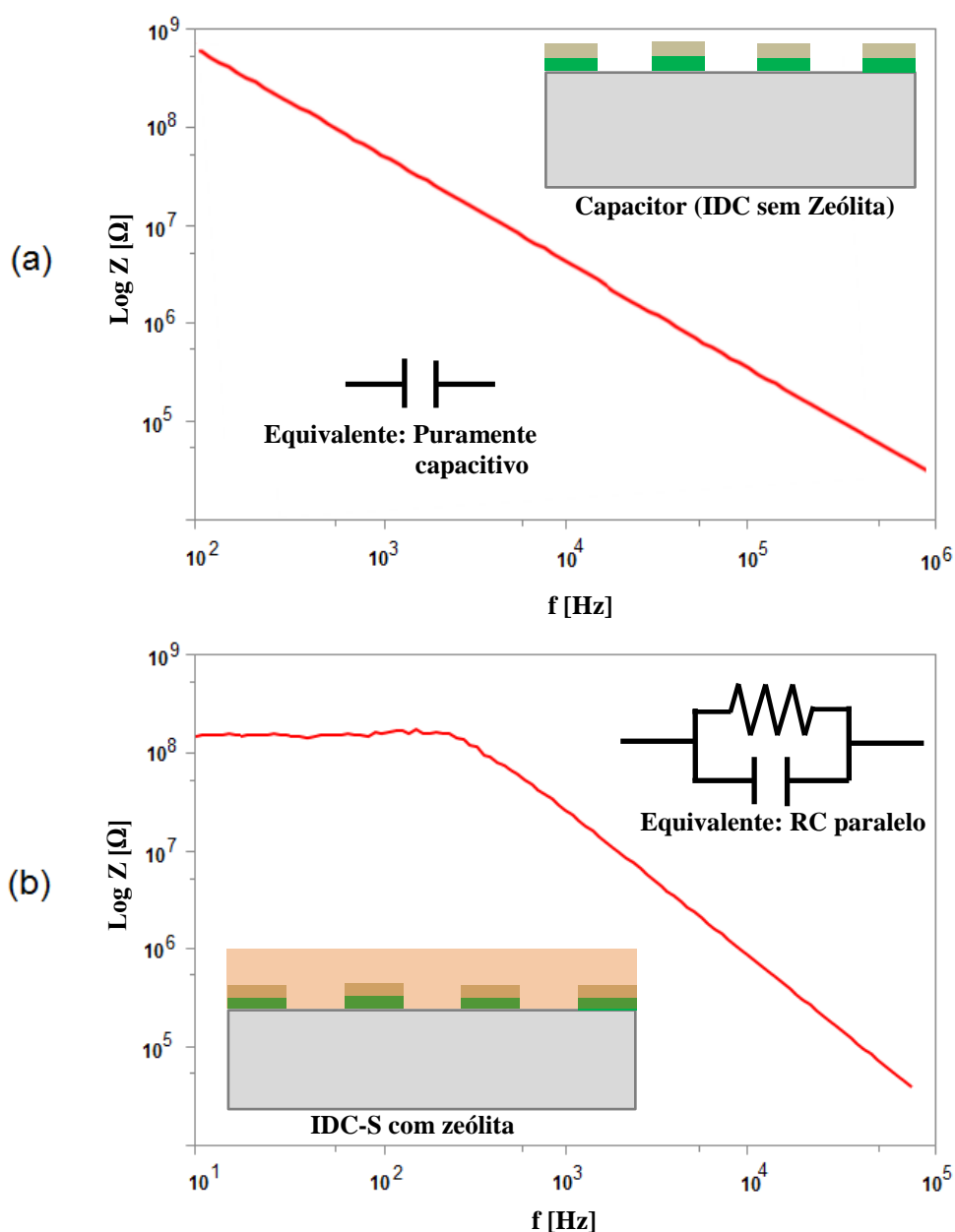


Figura 28 Diagramas de resposta em frequência: (a) dispositivo sem zeólita e (b) dispositivo coberto com zeólita LTA

Como pode ser notado, o espectro de impedância do IDC-S sem Zeólita foi simplesmente uma linha reta com inclinação de -1 (Figura 28.a), comportando-se como um circuito puramente capacitivo, o qual pode ser descrito pela seguinte expressão [85]:

$$Z = - \frac{1}{\omega C} j \quad (6)$$

Sendo que Z é a impedância (Ω), C a capacitância (F) e ω é a frequência angular (s^{-1}).

Esta expressão indica que em regiões de baixa frequência (sendo $\omega \rightarrow 0$) a resposta de impedância tende para um valor muito elevado, enquanto que em regiões de alta frequência (sendo $\omega \rightarrow \infty$) existe uma tendência para zero. A partir dos dados de varredura dos 75 pontos de amostragem, foi possível realizar o cálculo do valor médio e do desvio padrão da capacitância equivalente para esta situação, o qual foi de $C = 2,3 \text{ pF} \pm 0,82 \%$, com a média da parte real sendo igual a zero.

Por outro lado, como pode ser visto na Figura 28.b, a resposta do IDC-S revestido com zeólita correspondeu àquela de um circuito elétrico formado pela associação em paralelo de um capacitor e um resistor. Neste caso, a impedância poderia ser descrita pela seguinte expressão [85], com frequência angular, $\omega = 2\pi f$:

$$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C^2} - \frac{\omega R^2 C}{1 + \omega^2 R^2 C^2} j \quad (7)$$

Sendo Z é a impedância (Ω), ω é a frequência angular (s^{-1}), C é a capacitância (F), e R é a resistência (Ω). A dedução da equação do circuito equivalente RC paralelo, que relaciona a equação 7 ao comportamento ilustrado na Figura 28.b, encontra-se descrita no Apêndice D. A aplicação desta expressão nos mostra que em regiões de baixa frequência (sendo $\omega \rightarrow 0$), existe um platô correspondente a um valor de impedância constante para uma certa faixa de frequência, semelhante ao comportamento de uma resposta resistiva em um circuito elétrico. Já nas regiões de alta frequência (sendo $\omega \rightarrow \infty$), a impedância tende para zero. Neste trabalho, curvas de resposta em frequência do dispositivo sensor sem e com zeólita, têm sido traçadas, a fim de se avaliar o comportamento do IDC-S em termos de impedância equivalente.

Similarmente, a partir dos dados de varredura dos 75 pontos de amostragem, foi possível realizar os cálculos do valor médio e do desvio padrão da resistência e da capacitância equivalente para esta situação, os quais foram, respectivamente,

$R = 1,73 \times 10^8 \Omega \pm 9,7 \text{ M}\Omega$ (correspondente a um desvio padrão de 5,65 %) e $C = 7,4 \text{ pF} \pm 0,725 \text{ pF}$ (correspondente a uma desvio padrão de 9,80 %). Portanto, já que a resposta do capacitor coberto com zeólita pode ser aproximada por um circuito RC paralelo, uma mudança no valor da sua capacitância ou da sua resistência na presença de compostos químicos poderá ser usado para avaliar o desempenho do sensor, uma vez que há uma tendência de exibição de resposta.

6.2 Caracterizações das zeólitas

As zeólitas secas, ou seja, aquelas desidratadas ou sem moléculas de água adsorvidas em sua estrutura, foram caracterizadas por ressonância magnética nuclear (RMN), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios X (DRX), medidas de área de superfície de acordo com o método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e volume e diâmetro dos poros, através da análise textural e espectroscopia de absorção atômica (AA) [102].

As experiências de ressonância magnética nuclear de estado sólido com base no método MAS (do inglês *Magic-Angle Spinning*) foram realizadas utilizando um espectrômetro Varian Mercury Plus 300 MHz (Figura 29), operado a uma frequência de ^{29}Si Larmor de 59,6132 MHz. Para todas as aquisições de ^{29}Si , as amostras foram colocadas num rotor de zircônia de 7 mm selado com uma tampa de Kel-F e foram analisadas a $\omega_r/2\pi = 3,5 \text{ kHz}$.

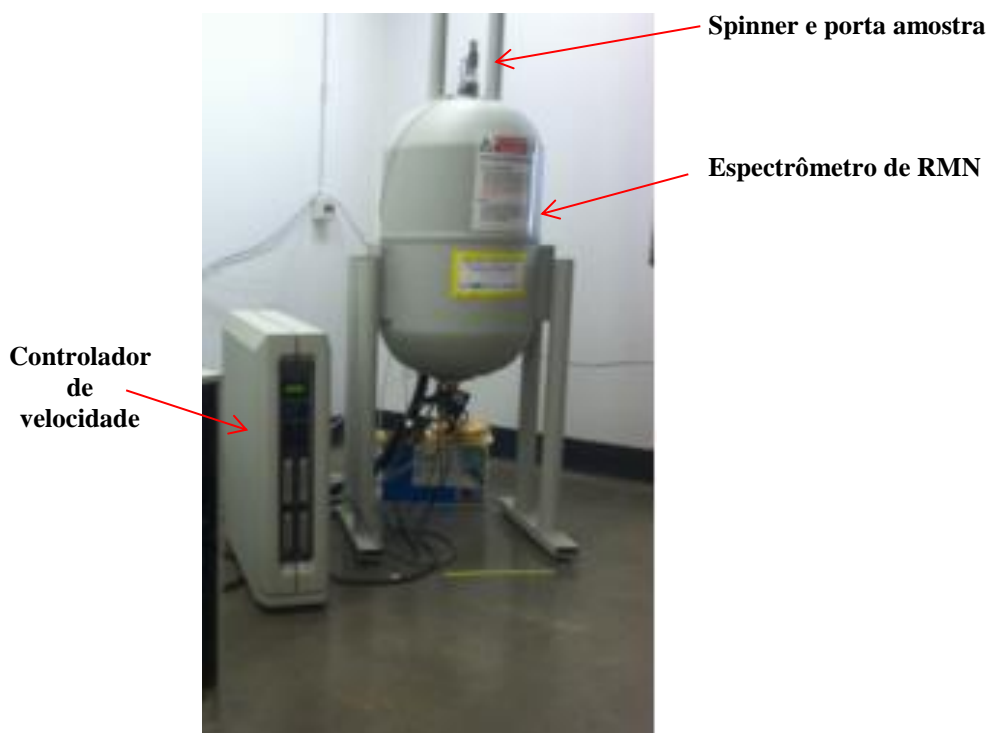


Figura 29 Espectrômetro Varian modelo Mercury Plus 300

Conforme Figura 30, a zeólita apresentou um pico a $-88,70$ ppm, representando a presença de ambientes Si (3Al).

Esta análise revelou uma relação Si/Al de 1,28, o qual foi obtido através da aplicação de dados medidos no espectrofotômetro de absorção atômica, na equação 2.

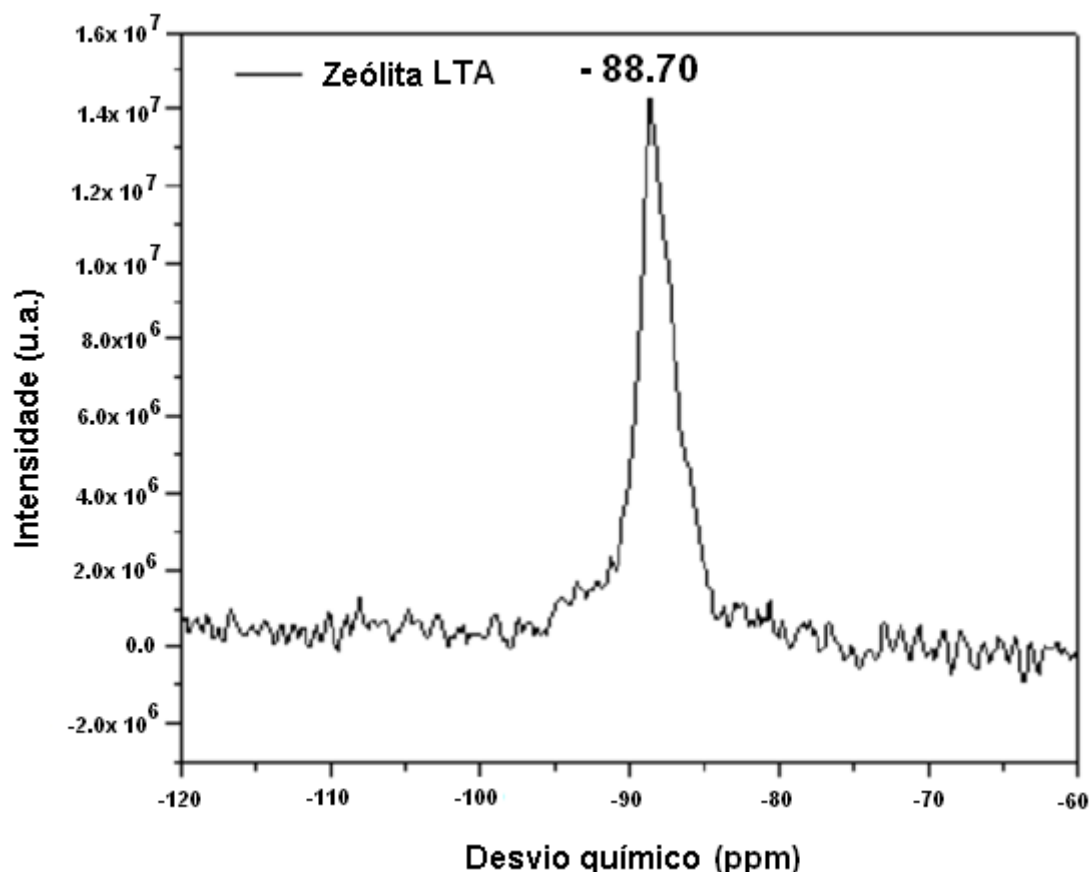


Figura 30 Espectro de RMN da zeólita LTA [102].

O desvio químico ou o deslocamento químico é uma escala de medida a qual foi convencionalizada para medição da frequência de ressonância, sendo expressa em partes por milhão (ppm). A partir dos deslocamentos químicos de cada elemento em diferentes ambientes, pode-se também determinar o ordenamento dos átomos dos tetraedros [103].

As micrografias das amostras zeolíticas foram obtidas através do microscópio eletrônico de varredura (da empresa Shimadzu SS-550) do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa – COMCAP da UEM [102], conforme ilustrado na Figura 31.



Figura 31 MEV utilizado nas micrografias

A Figura 32 ilustra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura da zeólita LTA, com os grãos apresentando formas poliédricas retangulares, sendo tais formas, típicas de zeólitas do mesmo tipo, como aquelas reportadas pela literatura [102].

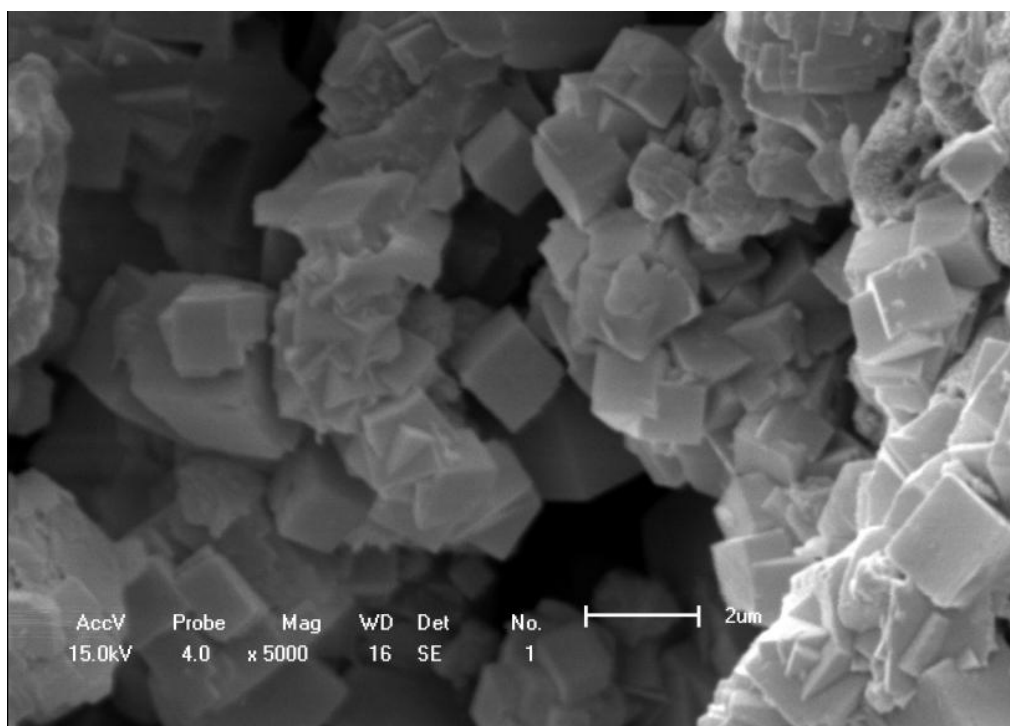


Figura 32 Micrografia da zeólita

As análises de difração de raios-X das zeólitas foram realizadas utilizando-se um difratômetro (da empresa Bruker, modelo D8 Advance) do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa – COMCAP da UEM (Figura 33). Foi utilizada uma fonte de radiação de emissão de cobre ($\text{CuK}\alpha$, $0,24^\circ/\text{min}$ na varredura, 40 kV e 50 mA) e varredura de 2θ variando entre 4 a 50° .



Figura 33Difratômetro utilizado.

Os planos cristalográficos relativos aos picos presentes nas amostras foram identificados por comparação com um padrão de LTA obtido da IZA - International Zeolite Association [104].

A Figura 34.a mostra o difratograma de uma amostra padrão da IZA. A difração de raio-X da zeólita LTA usada neste trabalho (Figura 34.b) apresentou picos característicos em 2θ de $7,18^\circ$, $10,17^\circ$, $12,46^\circ$, $16,11^\circ$, $21,67^\circ$ e $27,11^\circ$ (vide apêndice E), correspondentes, respectivamente, aos planos cristalográficos, [200], [220], [222], [420], [600] e [642] [101], quando comparado com o padrão da IZA. Nota-se que o plano cristalográfico [200] é o pico mais intenso em ambos os difratogramas.

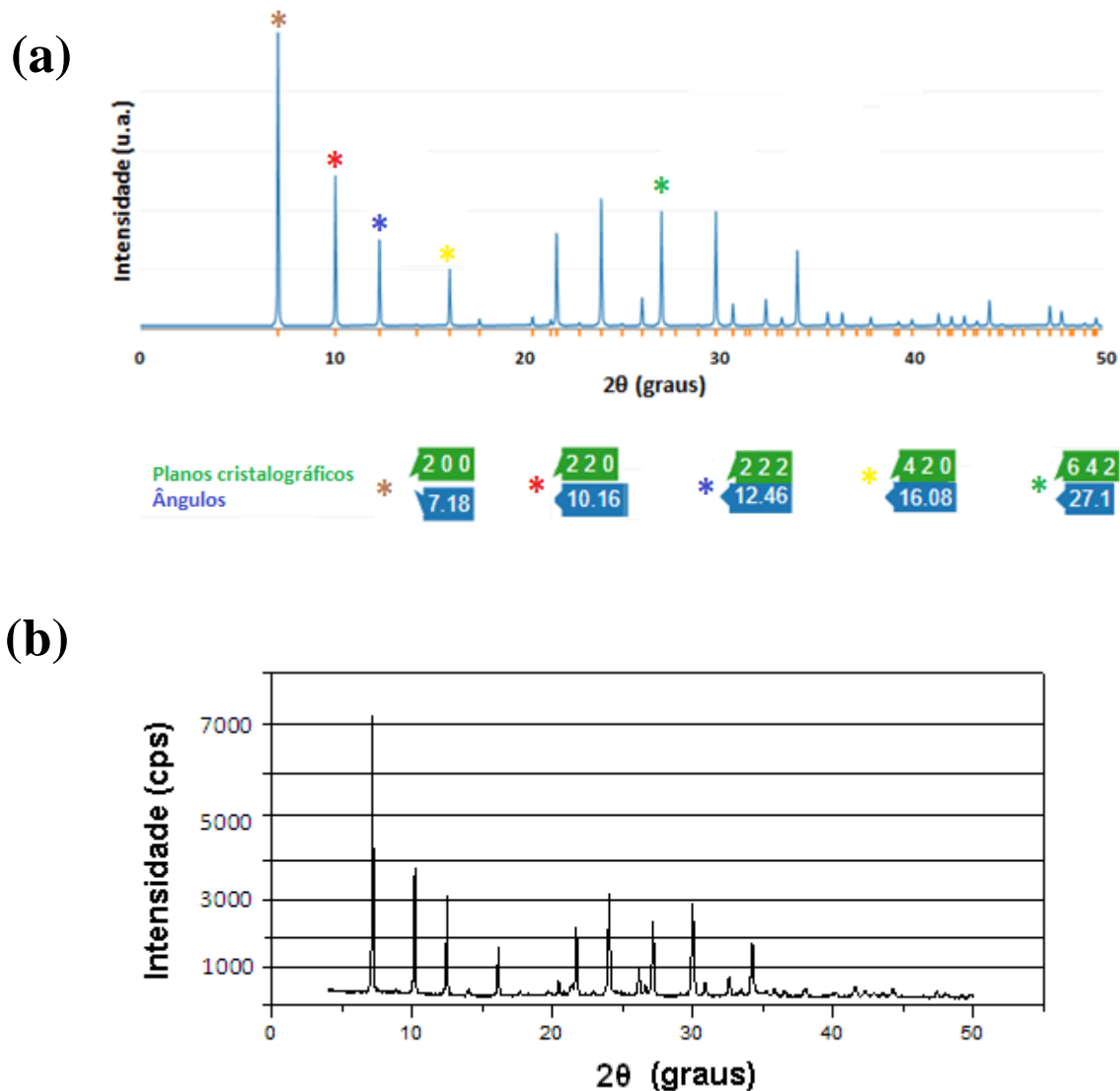


Figura 34 Difratoograma de raios X da zeólita LTA: (a) Padrão IZA (b) da amostra [102].

A relação Si/Al da zeólita LTA (Tabela 5), determinada por RMN em um Varian, modelo Mercury plus 300 e da zeólita ZSM-5 (Tabela 6) foi analisada por Espectroscopia de absorção atômica (AA) utilizando-se, respectivamente, um espectrofotômetro de absorção atômica de chama *SpectrAA modelo 50B - VARIAN* e um equipamento *SpectrAA-10plus da VARIAN*, ambos do Departamento de Engenharia Química/Laboratório de Catálise – UEM.

Já a análise textural de ambas as zeólitas (LTA e ZSM-5) foi realizada com a finalidade de se determinar a área específica, volume total de poros e o diâmetro médio de poros utilizando-se o equipamento *QuantaChrome NOVA* do Laboratório de Catálise DEQ/UEM, por meio de isotermas de equilíbrio de adsorção física de N₂.

Um resumo dos principais parâmetros obtidos para as amostras de zeólita LTA usadas neste trabalho é apresentado na Tabela 5, que mostra o tipo de zeólita, bem como as suas propriedades. Nela, três importantes aspectos são apresentados, a saber, 1) a

hidrofilicidade desta zeólita (de baixa sílica), a qual apresentou uma relação Si/Al de 1,28 (o que corresponde a um valor bem próximo daquele advindo de uma relação Si/Al para uma zeólita altamente hidrofílica = 1,00); 2) a presença (de uma quantidade considerável) de cátions de sódio (Na) na rede cristalina desta zeólita (devido à uma quantidade considerável de átomos de alumínio que, ao substituírem os átomos de silício na rede cristalina, tiveram de ser compensados por tais cátions) e; 3) os aspectos dimensionais que tornam essa zeólita seletiva ao analito (BET, volume e diâmetro do poro).

Tabela 5 Parâmetros das amostras de Zeólita LTA, utilizadas como camada de detecção.

TABELA 5						
Amostra	Tipo de Zeólita	Si/Al	Cátion	Área específica (BET) (m ² /g)	Volume total do poro (cm ³ /g)	Diâmetro médio do poro (Å)
NaA	A/LTA	1,28	Na	24,24	2,92x10 ⁻²	24

Na Figura 35, é ilustrada uma fotomicrografia realizada através de MEV da amostra de ZSM-5 (denominada de FESHc) utilizada na segunda parte deste trabalho, a qual apresentou uma variedade de formas, com aglomerações de cristais menores que 0,5 µm, sendo tais aglomerações, típicas de zeólitas do mesmo tipo, como aquelas reportadas pela literatura [103].

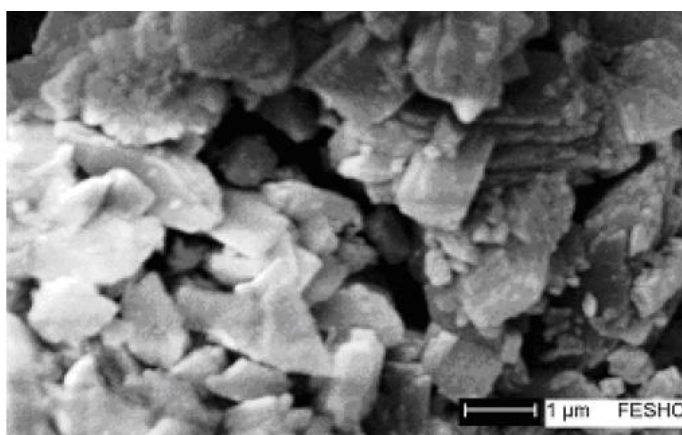


Figura 35 Fotomicrografia da zeólita ZSM-5.

A Tabela 6, apresenta um resumo dos principais parâmetros obtidos para as amostras de zeólita ZSM-5 usadas neste trabalho.

Esta tabela destaca o tipo de zeólita, bem como as suas propriedades. Nela, três aspectos importantes são apresentados, a saber, 1) o aspecto hidrofóbico desta zeólita (de alta sílica) a qual apresentou uma relação Si/Al de 23 (o que corresponde a um valor que se encontra dentro da faixa de uma relação Si/Al esperada para uma zeólita mais hidrofóbica, ou seja, $2,5 \leq \text{Si/Al} \leq 100$ [5]); 2) a presença (de uma quantidade baixa) de cátions de sódio (Na) na rede cristalina desta zeólita (devido à uma baixa quantidade de átomos de alumínio que substituíram os átomos de silício na rede cristalina) e; 3) os aspectos dimensionais desta zeólita (BET e volume do poro).

Tabela 6 Parâmetros das amostras de Zeólita ZSM-5, utilizadas como camada de detecção.

TABELA 6						
Amostra	Tipo de Zeólita	Si/Al	Cátion	Área específica (BET) (m^2/g)	Volume total do poro (cm^3/g)	Diâmetro médio do poro (\AA)
Fe-ZSM-5	ZSM-5	23	Na	305	0,145	-

O diâmetro médio do poro não foi medido devido à falta de resolução na medida.

6.3 Resposta de umidade em função da frequência

Em primeiro lugar, o IDC-S revestido com a zeólita LTA foi exposto à atmosfera de nitrogênio seco e depois 300 ppm de H_2O em N_2 , a fim de estudar as mudanças de capacitância sobre uma faixa de frequências de 10 Hz a 5 MHz (em uma temperatura fixa de 25 °C). Os resultados (Figura 36) mostraram que a capacitância permaneceu bastante constante ao longo de toda a faixa de frequências.

Tal comportamento pode ser corroborado pelo diagrama de resposta em frequência discutido na seção 6.1, onde se tem um circuito elétrico equivalente RC paralelo (conforme Figura 27.b) com, $R = 1,73 \times 10^8 \Omega \pm 9,7 \text{ M}\Omega$ (correspondente a um desvio padrão de 5,65 %) e $C = 7,4 \text{ pF} \pm 0,725 \text{ pF}$ (correspondente a uma desvio padrão de 9,80 %), sendo o valor da resistência R representado pelo platô da curva e o valor do capacitor C representado pela parte inclinada da curva, ou seja, o valor da capacitância C na

curva do gráfico da Figura 28.b, permanecerá constante e igual a 7,4 pF, para todos os pontos de frequência, pois a medida em que a frequência aumenta, o valor do módulo da impedância cai, a fim de manter a capacitância C constante ao longo da faixa de frequência. Porém, haverá sim, uma variação da capacitância, caso o IDC-S seja exposto à umidade, devido à alteração que a água (analito) provocará na constante dielétrica do meio (zeólita: material de detecção), isto é, houve uma variação na capacitância de $\sim 0,8$ pF, à medida em que a concentração de vapor de água aumentou de 0 para 300 ppm de H_2O (Figura 36). Observando-se o gráfico da figura abaixo, nota-se que a variação da capacitância em função da frequência, a qual foi realizada dentro de um amplo espectro de faixa de frequência (indo desde 10 Hz até 5 MHz), apresenta uma tendência de comportamento praticamente constante, permitindo-se concluir que a variação da capacitância em função da introdução da umidade pode ser garantida.

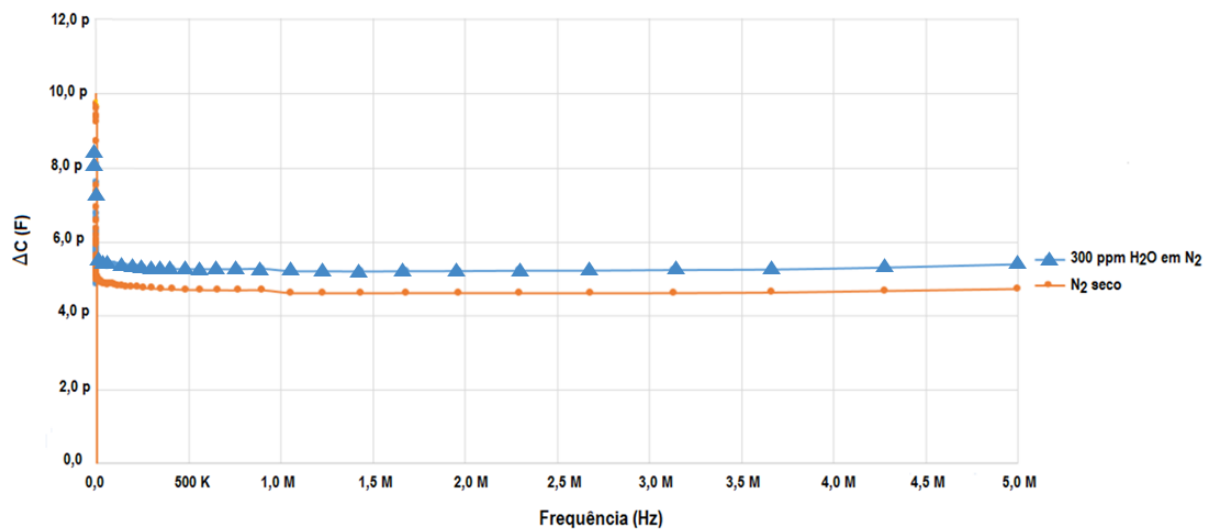


Figura 36 Variações da capacitância com a frequência.

A partir das respostas obtidas do sensor, foi possível se obter valores estimados da permissividade do IDC-S sob um fluxo de N_2 seco e úmido (300 ppm de H_2O em N_2). Através da aplicação dos parâmetros construtivos do sensor desenvolvido neste trabalho, os quais foram descritos na seção 5.1.1, na equação (1) e fazendo-se a substituição da grandeza Área (A) pelo produto entre a largura (l) e a espessura (t) dos eletrodos, bem como acrescentando-se um termo relacionado ao número de eletrodos (n), valores de permissividade podem ser calculados pela equação a seguir:

$$C = (n - 1) \varepsilon \frac{lt}{d} \quad (8)$$

Sendo que n é o número de eletrodos dos capacitores interdigitados, l a largura dos eletrodos, t a espessura do metal do eletrodo, d a distância entre os eletrodos, C a capacitância de cada estrutura interdigitada e ε a permissividade do material (zeólita) influenciado pelas linhas de campo elétrico.

Substituindo-se os dados de números de eletrodos interdigitais (n), largura dos eletrodos interdigitais (l), distância entre os eletrodos interdigitais (d) e espessura (t) dos eletrodos interdigitais, obtidos na seção 5.1.1 desta tese, na equação 8, foi estimado que, para o caso do IDC-S sob um fluxo de N_2 seco, a constante dielétrica do meio foi de $7,42 \times 10^{-8} \frac{F}{m}$, enquanto que para o caso do IDC-S sob um fluxo de N_2 úmido, a constante dielétrica do meio foi estimada em $8,38 \times 10^{-8} \frac{F}{m}$.

Tais resultados permitem concluir que houve um aumento da permissividade estimada com a exposição do IDC-S ao vapor d'água, o que se justifica pela natureza hidrofílica desta zeólita (a adsorção das moléculas de água pela zeólita aumenta a sua permissividade, já que a água aumenta a mobilidade dos cátions e, portanto, a condutividade iônica). Este resultado confirma um comportamento esperado, conforme reportado na literatura [1].

6.4 Resposta de umidade em função do tempo

A curva inferior em vermelho da Figura 37, mostra a resposta do dispositivo IDC-S sem Zeólita como uma função do tempo, em uma frequência fixa de 1 kHz e sob diferentes condições de umidade e temperatura.

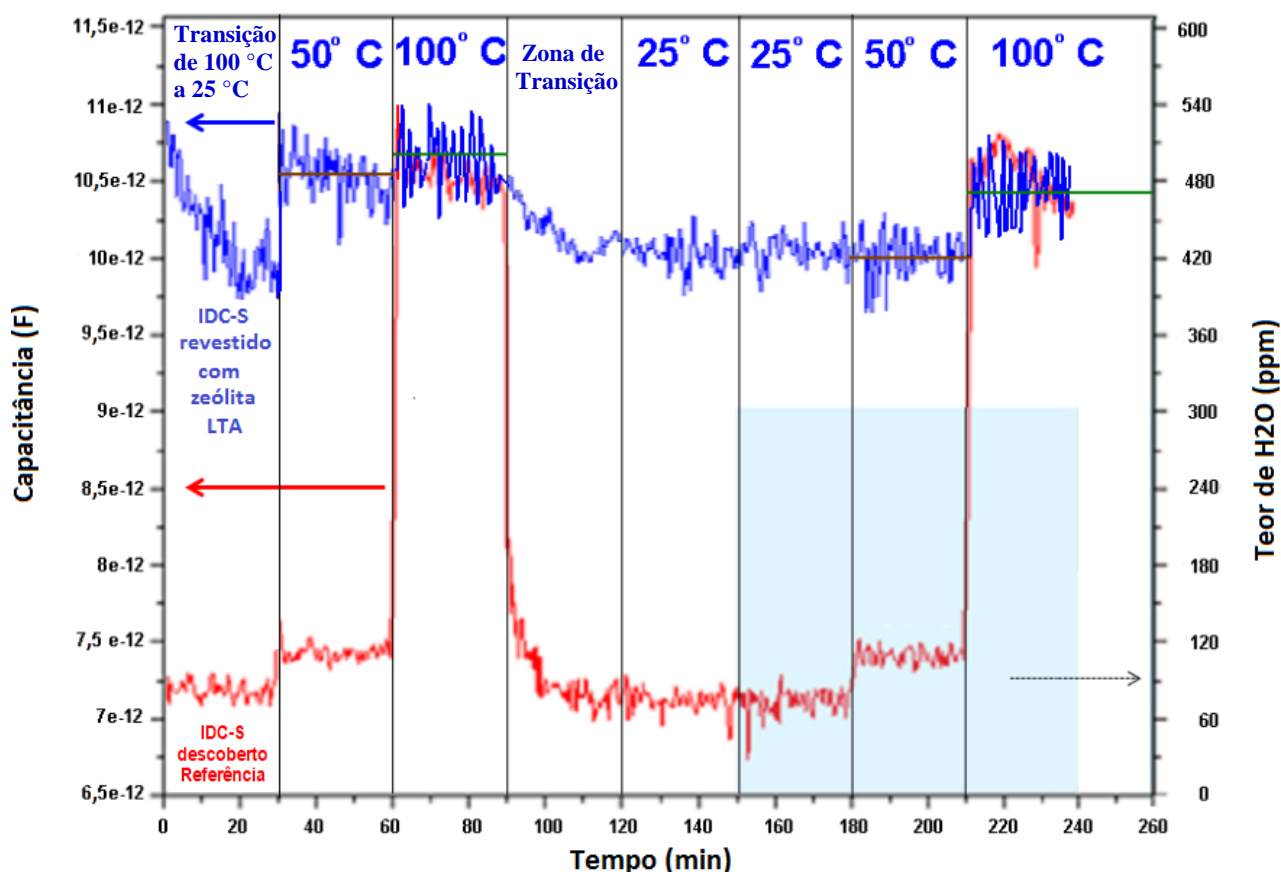


Figura 37 Resposta do sensor em função do tempo para $f = 1$ kHz.

Uma sequência de experimentos preliminares foi realizada a fim de avaliar a resposta de capacitância em frequências de 10 Hz a 5 MHz. Uma frequência de operação de 1 kHz (vide apêndice F) foi selecionada para medições em função do tempo, uma vez que a capacitância mostrou uma resposta estável em uma ampla faixa de frequências tanto para os fluxos de N_2 secos como para os de N_2 úmidos.

As respostas foram medidas durante um período total de 240 min, fornecendo um fluxo de nitrogênio seco durante os primeiros 150 min, seguido por um fluxo de nitrogênio úmido contendo 300 ppmv de água (indicado pelo quadrado verde destacado na Figura 37 - entre 150 e 240 min). Para ambos os fluxos de nitrogênio, a temperatura foi ajustada em degraus de 25, 50 e 100 °C em cada intervalo de 30 min.

Pode ver-se que o dispositivo IDC-S sem Zeólita (curva inferior na Figura 37) foi capaz de detectar a variação de temperatura tanto na ausência como na presença de umidade.

A capacitância variou significativamente entre os diferentes degraus de temperatura, indicando que o dispositivo foi sensível à temperatura. No entanto, não mostrou variação significativa na capacitância (para as temperaturas de 25, 50 e 100 °C) após a introdução de 300 ppmv de vapor de água, indicando pouca sensibilidade às mudanças de umidade, na ausência de zeólita depositada na superfície. Tal resultado é esperado já que, a ausência de um material de detecção sensível ao analito alvo, depositado sobre a microestrutura capacitiva, reduz a capacidade de captura do analito, ocasionando uma redução na variação da impedância medida, conforme foi ilustrado na Figura 23.b da seção 5.5.

A curva superior da Figura 37 mostra a resposta em função do tempo do dispositivo IDC-S revestido com zeólita LTA. Em contraste com a resposta obtida para o dispositivo sem zeólita, pode-se ver que cada aumento na concentração de vapor de água foi detectado pelo sensor revestido com zeólita. Neste caso, houve variações nítidas na capacitância em função tanto da temperatura quanto do teor de água, como mostrado, por exemplo, pela linha verde (em 100 °C) e pela linha marrom (em 50 °C) da curva Figura 37.

Se compararmos, por exemplo, a variação da capacitância em função da umidade, do dispositivo coberto com zeólita (ou seja, curva superior em azul da Figura 37) em 50 °C, a qual resultou em um $\Delta C = \sim 0,28$ pF e em 100 °C, a qual resultou em um $\Delta C = \sim 0,17$ pF, com os valores obtidos para o dispositivo sem zeólita (ou seja, curva inferior em vermelho da Figura 37), os quais apresentaram, respectivamente, em 50 °C e 100 °C, uma variação na capacitância igual a $\Delta C = \sim 14$ fF e $\Delta C = \sim 8,5$ fF, podemos concluir que tal resultado demonstrou que a zeólita atuou como uma camada, satisfatoriamente, sensível no sensor, apresentando um desempenho efetivo melhorado, em comparação com o dispositivo sem zeólita. As linhas verde e marrom na Figura 37 representam os valores médios em 100 °C e 50 °C, respectivamente, em umidade constante (0 ou 300 ppmv H₂O em N₂).

Em uma temperatura de 25 °C, embora não seja claramente perceptível na curva superior (Figura 37), a comparação das capacitâncias com N₂ seco e úmido revelou valores médios de 10,080 e 10,013 pF, respectivamente, correspondendo a uma diminuição de aproximadamente 0,7% ($\sim 0,07$ pF) com N₂ úmido. A raiz quadrada da variância foi utilizada para calcular o desvio padrão da amostra e verificou-se que não havia sobreposição (Figura 38) entre os valores médios para as condições seca e úmida. Isto foi indicativo de uma tendência, apesar do ruído nos dados. Os valores de capacitância obtidos a uma temperatura de 25 °C foram $10,08 \pm 0,03$ pF (N₂ seco) e $10,013 \pm 0,03$ pF (N₂ úmido).

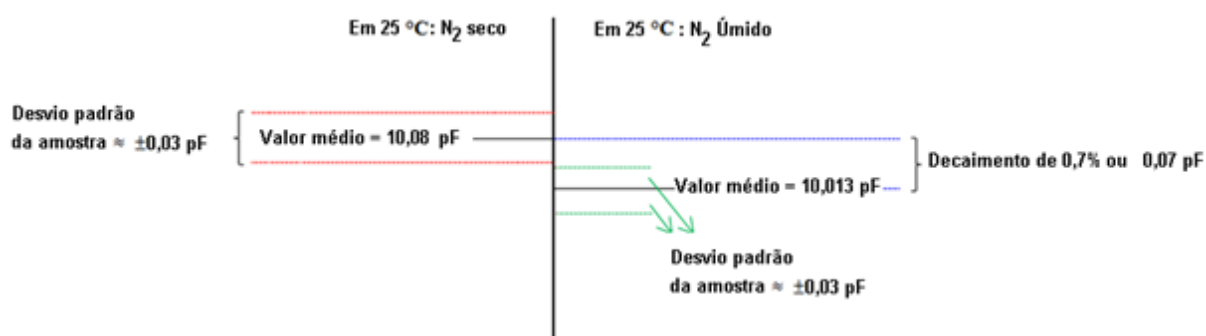


Figura 38 Valores médios de capacitância em temperatura ambiente (25 °C).

Em acordo com estudos reportados previamente, na literatura [1], houve uma diminuição da capacitância comparando, por exemplo, as respostas em 100 °C antes e depois da introdução de 300 ppmv de H₂O em N₂. Pode-se observar que, mesmo com maior permissividade, a presença de N₂ úmido fez com que a capacitância diminuísse, em comparação com o valor obtido com N₂ seco. Isto poderia ser explicado pelo fato de que na presença de umidade e da zeólita, o sensor comportou-se como um circuito elétrico formado pela associação em paralelo entre um capacitor e uma resistência, logo as variações tanto na resistência como na capacitância do circuito equivalente provocaram uma diminuição na reatância capacitiva total quando medida pelo analisador de impedância.

Além disso, a resposta relativa calculada (em temperatura ambiente), $\frac{\Delta C}{C_0}$ [%], sendo ΔC o aumento da capacitância do sensor quando exposto a um degrau de umidade (300 ppmv H₂O em N₂) e C_0 a capacitância do sensor exposto ao nitrogênio seco (referência), foi de 13,04 %, em comparação aos 22,12%, obtidos de um sensor capacitivo baseado em zeólita A com relação Si/Al = 1,5 [1] que fora exposto a uma quantidade 4 vezes maior de teor de umidade (1.200 ppmV H₂O em N₂).

Alternativamente, a resposta pode ser determinada por análise estatística das diferenças de capacitância para cada intervalo de 30 min, como mostrado na Figura 39. Os intervalos 0-30 min e 90-120 min não foram considerados nestas análises, devido à variação substancial na temperatura aplicada nestas regiões (de 100 °C a 25 °C). Os limites superior e inferior do desvio padrão, assim como os valores médios, demonstraram claramente que, embora houvesse uma correlação positiva entre as variáveis envolvidas (capacitância e temperatura), a capacitância diminuiu após a introdução do vapor de água (300 ppmv H₂O), conforme ilustrado na Figura 39. Isto poderia ser explicado pela dessorção (processo pelo qual as moléculas de água são “libertadas” da superfície da zeólita) de uma quantidade significativa de moléculas de água (especialmente aquelas ligadas fracamente aos poros de

zeólita) da superfície do zeólita, devido ao aumento da temperatura de 25 °C a 100 °C, o que afetou diretamente a capacitância [1].

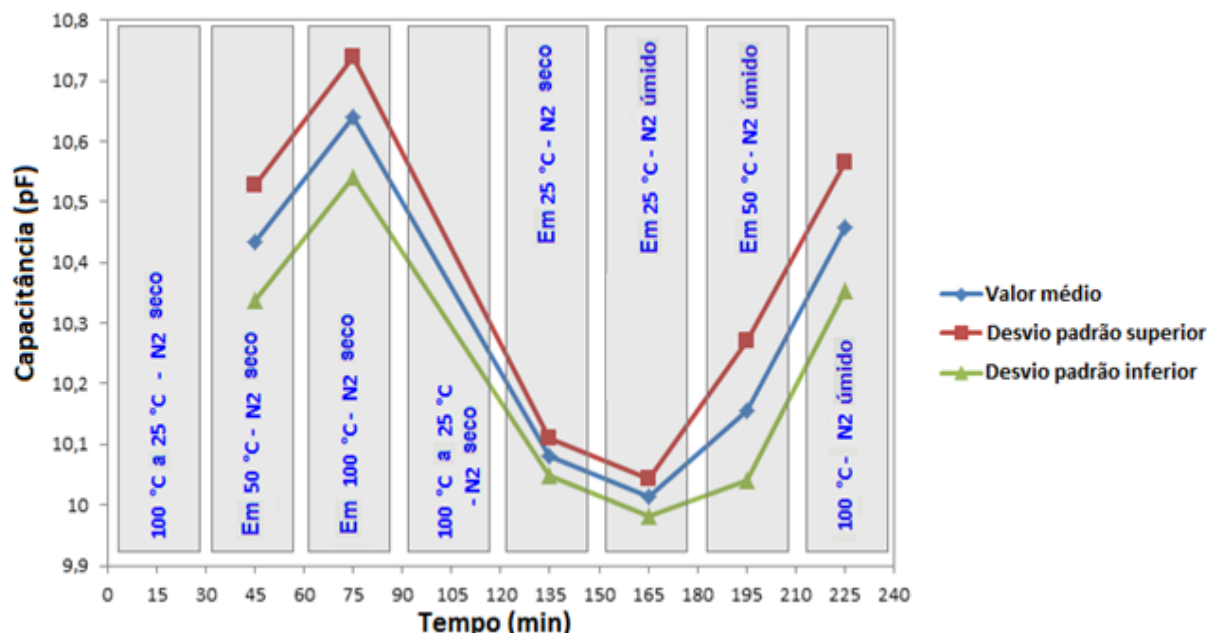


Figura 39 Variação de capacitância em termos de valor médio e desvio padrão para o IDC-S coberto com zeólita LTA.

6.5 Curva de calibração do sensor de umidade baseado em zeólita ZSM - 5

Numa segunda etapa deste trabalho, foi analisado um sensor de umidade baseado na zeólita ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil - 5), a fim de verificar como esse dispositivo responderia às condições ambientais, utilizando um filme de zeólita menos hidrofílico do que a zeólita LTA.

Nestes experimentos, as amostras foram colocadas dentro de uma câmara climática com controle da temperatura e do teor de umidade. Um gerador de função foi usado a fim de fornecer a excitação (frequência e tensão: 4 V de pico-a-pico em 2 MHz). As medições da tensão do capacitor, assim como a da corrente do circuito (medida de forma indireta, através de uma resistência previamente conhecida) foram executadas por meio de um osciloscópio digital de dois canais (Tektronix modelo TDS1001C-EDU; 30 MHz e 500 MS/s) (Figura 40).

Na medida em que uma atmosfera úmida ambiental era criada dentro da câmara, um psicrômetro digital calibrado (com uma resolução de 0,1 numa escala de 0 % a 100 % de % RH e exatidão de $\pm 3,0$ %), registrava a umidade relativa no interior da câmara climática, cujos valores foram associados à tensão medida pelo osciloscópio.

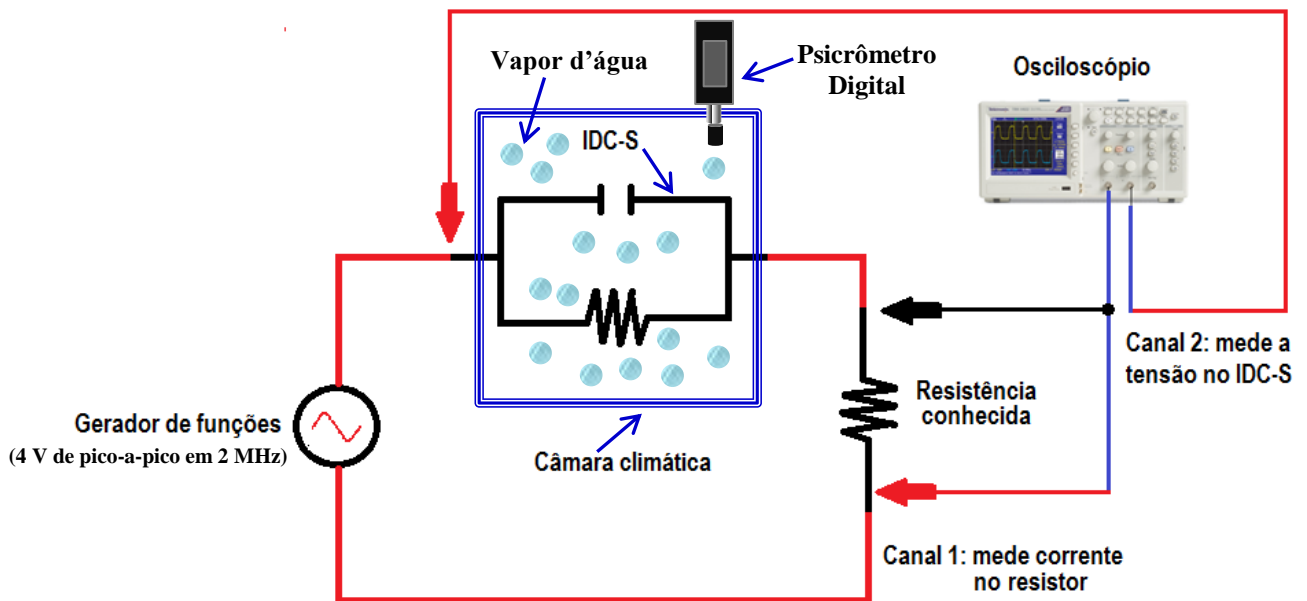


Figura 40 Esquemático implementado para o levantamento da curva de calibração.

Conforme mostrado na Figura 41, a resposta de tensão do sensor é linear para concentrações de H₂O em temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C).

Como pode ser observado a partir da curva de calibração na Figura 40, testes preliminares mostraram um bom desempenho do sensor em uma faixa de umidade de 39% RH até 96% RH.

Como pode ser visto na Figura 41, o traçado da linha de tendência denota que, em tal dispositivo sensor, houve uma aparente tendência de variação linear na resposta do sensor com a variação da umidade, a qual será representada pela seguinte expressão:

$$V_{out} = 0,0737 \times \% RH + 2,8696; \text{ com } R^2 = 0,9837 \quad (9)$$

Sendo o quadrado do coeficiente de correlação de *Pearson*, chamado de coeficiente de determinação ou simplesmente R^2 .

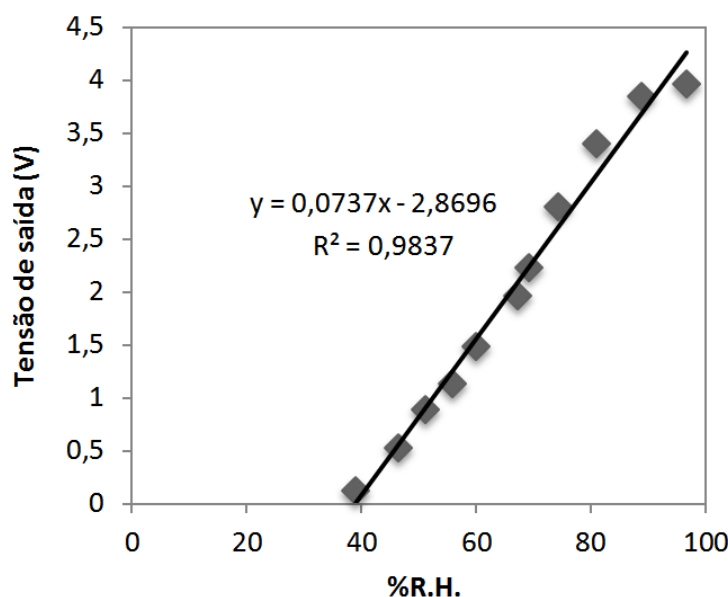


Figura 41 Curva de calibração do sensor baseado em zeólita ZSM-5.

A sensibilidade é determinada pela inclinação da curva de calibração (Apêndice G), portanto, a partir da equação 9, é possível concluir que o sensor de umidade capacitivo proposto nesta tese, o qual foi projetado e desenvolvido utilizando-se Zeólita ZSM-5 como camada de detecção, apresentou uma sensibilidade de 73,7 mV/%RH dentro de uma faixa de umidade relativa de 39 a 96%RH. Conforme abordado nas seções 1.4 e 3.2.6, o óxido de grafeno tem despontado como um material de detecção no estado da arte de sensores de umidade.

Em recente publicação do estado da arte do sensor capacitivo de umidade, o qual se utilizou filme de óxido de grafeno como camada de detecção [75], autores reportaram uma variação linear entre a tensão de saída e a umidade relativa, sendo descrita pela seguinte expressão: $V_{out} = 0,0284 \times \%RH + 1,759$. Uma vez que a sensibilidade é determinada pela inclinação da curva de calibração, logo, foi obtido uma sensibilidade de 28,4 mV/%RH, dentro de uma faixa de umidade relativa de 30 a 90%RH, fato este que insere o dispositivo sensor desenvolvido neste trabalho de tese, em uma posição de destaque junto ao rol dos sensores capacitivos de umidade do estado da arte.

Além disso, o limite de detecção (vide Apêndice H) obtido para este sensor baseado na zeólita ZSM-5 ($\sim 7,32\% RH$) apresentou resultados mais satisfatórios (mais baixos) do que aqueles que têm sido reportados, respectivamente, para materiais poliamidas (geralmente abaixo de 20% RH) e a maioria dos sensores baseados em TiO_2 (de 10% a 30% RH) [105], demonstrando, portanto, uma melhoria no limite de detecção da zeólita ZSM-5 em relação aos materiais que são comumente reportados na literatura como camada de detecção.

CAPÍTULO 7 Conclusão

As amostras de dispositivos IDC-S baseados na zeólita tipo LTA foram desenvolvidas com eletrodos de ouro sobre substrato de alumina. As medições de espectroscopia de impedância foram realizadas, estudadas e discutidas para diferentes temperaturas (de 25 a 100 °C) e em ambientes secos e úmidos (300 ppmv H₂O em N₂). Em uma análise inicial meramente qualitativa, conclui-se que os resultados de tais medições demonstraram variações de capacitância em função, tanto da variação de temperatura, quanto da variação de baixos teores de umidade (de 0 a 300 ppmv H₂O em N₂).

A partir da comparação entre a variação da capacitância em função da umidade, do dispositivo coberto com zeólita em 50 °C, a qual resultou em um $\Delta C = \sim 0,28$ pF e em 100 °C, a qual resultou em um $\Delta C = \sim 0,17$ pF, com os valores obtidos para o dispositivo sem zeólita, os quais apresentaram, respectivamente, em 50 °C e 100 °C, uma variação na capacitância igual a $\Delta C = \sim 14$ fF e $\Delta C = \sim 8,5$ fF, pode-se concluir que tal resultado demonstrou que a zeólita atuou como uma camada, satisfatoriamente, sensível no sensor, apresentando um desempenho efetivo melhorado, em comparação com o dispositivo sem zeólita.

Além disso, a resposta relativa calculada (em temperatura ambiente), $\frac{\Delta C}{C_0}$ [%], sendo ΔC o aumento da capacitância do sensor quando exposto a um degrau de umidade (300 ppmv H₂O em N₂) e C_0 a capacitância do sensor exposto ao nitrogênio seco (referência), foi de 13,04 %, proporcionalmente melhorada, em comparação aos 22,12% obtidos de um sensor baseado em zeólita LTA com relação Si/Al = 1,5 [1] que fora exposto a uma quantidade 4 vezes maior de teor de umidade (ou seja, 1.200 ppmv H₂O em N₂).

Portanto, podemos concluir que o filme de zeólita tipo LTA depositada sobre o IDC-S, desempenha um papel importante na resposta do sensor de umidade no tocante à detecção de traços de umidade. Esse bom desempenho demonstrado, experimentalmente, é resultado da forte correlação entre a natureza hidrofílica da zeólita (relação Si/Al = 1,28) depositada sobre os micro-eletrodos do sensor capacitivo. Em 25 °C, os valores de capacitância foram $10,08 \pm 0,03$ pF (N₂ seco) e $10,013 \pm 0,03$ pF (N₂ úmido), correspondendo a uma diminuição de aproximadamente 0,7% ($\sim 0,07$ pF) com N₂ úmido.

Além disso, as amostras de dispositivos IDC-S baseadas em zeólita ZSM-5 foram desenvolvidas com eletrodos de ouro sobre o substrato de alumina. No caso do dispositivo baseado em zeólita ZSM-5, foi demonstrado através da curva de calibração que, para maiores

teores de umidade, o dispositivo sensor apresenta um comportamento linear em uma ampla faixa de variação de % RH (~ 39% RH - 96% RH) em função da tensão do capacitor.

Conforme sequência de cálculos detalhados, mostrados no apêndice H, os resultados mostraram que o limite de detecção do sensor baseado na zeólita ZSM-5, utilizado neste trabalho, foi de ~ 7,32% RH, o qual nos revela um desempenho melhorado com uma redução no limite de detecção do sensor, em relação aos outros sensores baseados em diferentes materiais como poliamida (abaixo de 20% de RH) e TiO_2 (de 10% a 30% de RH). Isso significa que, mesmo que se opte pelo uso do sensor baseado em zeólita ZSM-5, o qual é mais hidrofóbico que a zeólita LTA, haverá uma redução no limite de detecção do sensor se comparado aos outros dois tipos de materiais (TiO_2 e poliamidas, por exemplo).

Além disso, destaca-se como uma das principais contribuições deste trabalho, o fato de que o sensor capacitivo de umidade proposto nesta tese, o qual foi projetado e desenvolvido utilizando-se Zeólita ZSM-5 como camada de detecção, ter apresentado uma sensibilidade de 73,7 mV/%RH, dentro de uma faixa de umidade relativa de 39 a 96%RH, uma vez que em recente publicação do estado da arte do sensor capacitivo de umidade, onde se utilizou filme de óxido de grafeno como camada de detecção [75], autores reportaram uma variação linear entre a tensão de saída e a umidade relativa, sendo descrita pela expressão: $V_{out} = 0,0284 \times \% \text{RH} + 1,759$, a qual corresponde a uma sensibilidade de 28,4 mV/%RH, dentro de uma faixa de umidade relativa de 30 a 90%RH, fato este que insere o dispositivo sensor desenvolvido neste trabalho de tese, em uma posição de destaque junto ao rol dos sensores capacitivos de umidade do estado da arte.

Trabalhos futuros:

Como uma próxima etapa, iremos realizar estudos relacionados à variação de temperatura, tempo de vida (estabilidade de longo prazo), contaminação com íons, bem como em ambientes com maresia.

Nesta etapa, pretende-se fazer o estudo comparativo das várias configurações de estruturas capacitivas (em anel e serpentina, por exemplo), obtendo-se a variabilidade entre diferentes sensores, a repetibilidade da medição (deriva do sensor, *aging* e vida útil) e requisitos de instrumentação focando em baixo custo e redução de dimensões.

7.1 Publicações

Os resultados deste trabalho foram publicados no periódico *Microporous & Mesoporous Materials* (Elsevier), conforme ilustrado no Apêndice I. Além disso, foi publicado em coautoria no periódico *Sensors & Transducers*, bem como um *Review* no *proceedings* ICEMI 2015.

Trabalho completo publicado em periódico:

1. G.P. Alcantara, L.E.B. Ribeiro, A.F. Alves, C.M.G. Andrade, F. Fruett. “Humidity Sensor Based on Zeolite for Application under Environmental Conditions”. *Microporous & Mesoporous Materials* (Elsevier). 2017. Citações: 4
2. RIBEIRO, L. E. B.; ALCANTARA, G. P. ; ANDRADE, C. M. G. ; FRUETT, F. “Analysis of the Planar Electrode Morphology Applied to Zeolite Based Chemical Sensors.” *Sensors & Transducers*, v. 193, p. 80-85, 2015. Citações: 4

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

3. ALCANTARA, G.P.; ANDRADE, C.G.M. . A short review of gas sensors based on interdigital electrode. In: 2015 12th IEEE International Conference on Electronic Measurement & Instruments (ICEMI), 2015, Qingdao. 2015 12th IEEE International Conference on Electronic Measurement & Instruments (ICEMI). p. 1616. Citações: 2

REFERÊNCIAS

- [1] M. Urbriztondo, I. Pellejero, A. Rodriguez, M.P Pina, J. Santamaria. Zeolite-coated interdigital capacitors for humidity sensing, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 157, Issue 1, 29 April 2011, Pages 450 – 459.
- [2] D. Granozio. “Humidity Sensor, Application Report Texas Instruments”, SNAA216– July 2014.
- [3] Z.M. Rittersma, *Sens. Actuators, A* 96 (2002) 196–210.
- [4] K.alberti, F Fetting, *Sens. Actuators, B* 21 (1994) 39-50.
- [5] T. Hoole. Gas Detection of Different Polarity Molecules by Capacitive Sensors Based on Zeolites. Universidad de Zaragoza, februaary, 2013.
- [6] <http://www.techtudo.com.br/platb/hardware/tag/equipamento/>, em 09/03/2017.
- [7] A. Boukezzata, A. Keffous , G. Nezzal, N. Gabouze, M. Kechouane, K. Zaafane, A. Hammouda, P. Simon, H. Menari, *Sens. Actuators, B Chem.* 176 (2013) 1183-1190.
- [8] H. C. Lee, C. Y. Wang, C. H. Lin, *Sens. Actuators, B Chem.* 191 (2014) 204-210.
- [9] D. Zhang, J. Tong, B. Xia, Q. Xue, *Sens. Actuators, B Chem.* 203 (2014) 263-270.
- [10] L. Chen, J. Zhang, *Sens. Actuators, A Phys.* 178 (2012) 88-93.
- [11] M. A. Kashia, A. Ramazania, H. Abbasian, A. Khayyatian, *Sens. Actuators, A Phys.* 174 (2012) 69- 74.
- [12] H. Y. Wang, Y. Q. Wang, Q. F. Hu, X. J. Li, *Sens. Actuators, B Chem.* 166– 167 (2012) 451-456.
- [13] M. Sheng, L. Gu, R. Kontic, Y. Zhou., K. Zheng, G. Chen, X. Mo, G. R. Patzke, *Sens. Actuators, B Chem.* 166– 167 (2012) 642- 649.
- [14] J. Tu, N. Li, W. Geng, R.Wang, X. Lai, Y. Cao, T. Zhang, X. Li , S. Qiu, , *Sens. Actuators, B Chem.* 166– 167 (2012) 658-664.
- [15] M. Z. Yang, C. L. Dai, D.H Lu, *Sens.* 10 (2010) 10095-10104.
- [16] U. Simon, M.E. Franke, *Microporous Mesoporous Mater.* 41 (2000) 1–36.
- [17] F. J. Luna, U. Schuchardt. Modificação de Zeólitas para Uso em Catálise. *Química Nova*, 24 (6), páginas 885 – 892, 2001.
- [18] X. Xu, J. Wang, Y. Long, Zeolite-based Materials for Gas Sensors. *Sensors* 2006 2006, volume 6, pages 1751-1764.
- [19] T. Ogawa, K. Iyoki, T. Fukushima, Y. Kajikawa. Landscape of Research Areas for Zeolites and Metal-Organic Frameworks Using Computational Classification Based on Citation Networks (Review), *Materials*, 14 December 2017, 10, 1428, Pages 1 – 20.

- [20] P. Payra, P. K. Dutta. Handbook of Zeolite Science and Technology. New York. Chapter 1, 2003.
- [21] A. Corma. Chem. Rev. 1995, 95, 559.
- [22] J. M. Newsam. In: AK Cheetham, P Day, (Eds.), Solid State Chemistry: Compounds. New York: Oxford University Press, 1992, pp. 234–280.
- [23] Scott M. Auerbach, Kathleen A. Carrado, Prabir K. Dutta, Handbook of Zeolite Science and Technology, Marcel Dekker inc., New York, Basel, 2003.
- [24] Breck DW. Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use. 1ed. NewYork: Wiley; 1974.
- [25] Y. Zheng, X. Li, P. K. Dutta. Exploitation of Unique Properties of Zeolites in the Development of Gas Sensors. Sensors, 2012.
- [26] G PACE, G.; RENDÓN, A. M.; FUENTES, G. R. Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales. second ed. Venezuela. Edditorial Innovación Tecnológica – Facultad de Ingeniería, UCV, 2000.
- [27] Scott M. Auerbach, Kathleen A. Carrado, Prabir K. Dutta, Handbook of Zeolite Science and Technology, Marcel Dekker inc., New York, Basel, 2003.
- [28] A. B. Luz. Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais. CETEM - CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL/CNPQ, 1995.
- [29] Isabella Marr, Anna Nützel, Daniela Schönauer-Kamin, Ralf Moos, Sensing of NO, NO₂, and NH₃ with Zeolite-Based Impedimetric Gas Sensors, Dept. of Functional Materials, University of Bayreuth, Universitätsstr. 30, 95447 Bayreuth, Germany.
- [30] G. Hagen, A. Dubbe, F. Rettig, A. Jerger, Th. Birkhofer, R. Müller, C. Plog, R. Moos, Selective Impedance Based Gas Sensors for Hydrocarbons using ZSM-5 Films with Chromium{III}oxide Interface, Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 119, Issue 2, 7 Dec 2006, Pages 441–448.
- [31] O. Hugon, M. Sauvan, P. Benech, C. Pijolat, F. Lefebvre, Gas separation with a zeolite filter, application to the selectivity enhancement of chemical sensors, Sensors and Actuators, volume 67, March 2000, Pages 235-243.
- [32] Mamishev, A. V.; Sundara-Rajan, K.; Yang, F.; Du, Y.; Zahn, M. “Interdigital Sensors and Transducers”. *IEEE Proc.*, 92, pp. 808-845, 2004.
- [33] N. Tesla, “Electric condenser,” U.S. Patent 464 667, 1891.
- [34] J. Lin, S. Möller, E. Obermeier, “Thin-film gas sensors with organically modified silicates for the measurement of SO₂”, Sensors and Actuators B, 5, pp. 219-221, 1991.

- [35] C.L. Dai, "A capacitive humidity sensor integrated with micro heater and ring oscillator circuit fabricated by CMOS–MEMS technique", *Sensors and Actuators B* 122, pp. 375-380, 2007.
- [36] M.Z. Yang, C. L. Dai, D.H Lu, "Polypyrrole Porous Micro Humidity Sensor Integrated with a Ring Oscillator Circuit on Chip", *Sensors*, 10, pp. 10095-10104, 2010.
- [37] C.H. Chen, C.H. Lin, "A novel method to fabricate ion-doped microporous polyimide structures for ultra-high sensitive humidity sensing", *Sensors and Actuators B: Chemical* 135, pp. 276-282, 2008.
- [38] A. Oprea, N. Bârsan, U. Weimar, M.L. Bauersfeld, D. Ebling, J. Wöllenstein, "Capacitive humidity sensors on flexible RFID labels", *Sensors and Actuators B* 132, pp. 404-410, 2008.
- [39] A. Oprea, J. Courbat, N. Bârsan, D. Briand, N.F. de Rooij, U. Weimar, "Temperature, humidity and gas sensors integrated on plastic foil for low power applications", *Sensors and Actuators B* 140, pp. 227-232, 2009.
- [40] J.J. Steelea, M.T. Taschuka, M.J. Brett, "Response time of nanostructured relative humidity sensors", *Sensors and Actuators B: Chemical* 140, pp. 610-615, 2009.
- [41] Y. Kim, B. Jung, H. Lee, H. Kim, K. Lee, H. Park, "Capacitive humidity sensor design based on anodic aluminum oxide", *Sensors and Actuators B: Chemical* 141, pp. 441-446, 2009.
- [42] D. Schönauer, R. Moos, "Detection of water droplets on exhaust gas sensors", *Sensors and Actuators B* 148, pp. 624-629, 2010.
- [43] Y. Wang, S. Park, J. T.W. Yeow, A. Langner, F. Müller, "A capacitive humidity sensor based on ordered macroporous silicon with thin film surface coating", *Sensors and Actuators B: Chemical* 149, pp. 136-142, 2010.
- [44] R. Igreja, C.J. Dias, "Extension to the analytical model of the interdigital electrodes capacitance for a multi-layered structure", *Sensors and Actuators A: Physical* 172, pp. 392- 399, 2011.
- [45] Z. Wang, L. Shi, F. Wu, S. Yuan, Y. Zhao, M. Zhang, "Structure and humidity sensing properties of $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-1}$ perovskite", *Sensors and Actuators B: Chemical* 158, pp. 89- 96, 2011.
- [46] L. Chen, J. Zhang, "Capacitive humidity sensors based on the dielectrophoretically manipulated ZnO nanorods", *Sensors and Actuators A: Physical* 178, pp. 88-93, 2012.

- [47] M. Alberti, L. Meixner, A. Rückerl, M. Eder, H.-E. Endres, K. Bock, “Sensor-Filter” – Intelligent micro filter system in foil technology”, *Procedia Engineering* 47, pp. 212-215, 2012.
- [48] M. A. Kashia, A. Ramazania, H. Abbasian, A. Khayyatian, “Capacitive humidity sensors based on large diameter porous alumina prepared by high current anodization”, *Sensors and Actuators A: Physical* 174, pp. 69- 74, 2012.
- [49] C. Jungreuthmayer, G. M. Birnbaumer, P. Ertl, J. Zanghellini, “Improving the measurement sensitivity of interdigital dielectric capacitors (IDC) by optimizing the dielectric property of the homogeneous passivation layer”, *Sensors and Actuators B: Chemical* 162, pp. 418- 424, 2012.
- [50] G. Beulertz, A. Groß, R. Moos, D.J. Kubinskib, J.H. Visser, “Determining the total amount of NO_x in a gas stream – Advances in the accumulating gas sensor principle”, *Sensors and Actuators B: Chemical* 175, pp. 157-162, 2012.
- [51] F. M. Lopez, D. Briand, N.F. de Rooij, “All additive inkjet printed humidity sensors on plastic substrate”, *Sensors and Actuators B: Chemical* 166– 167, pp. 212- 222, 2012.
- [52] H. Y. Wang, Y. Q. Wang, Q. F. Hu, X. J. Li, “Capacitive humidity sensing properties of SiC nanowires grown on silicon nanoporous pillar array”, *Sensors and Actuators B: Chemical* 166– 167, pp. 451-456, 2012.
- [53] M. Sheng, L. Gu, R. Kontic, Y. Zhou., K. Zheng, G. Chen, X. Mo, G. R. Patzke, “Humidity sensing properties of bismuth phosphates”, *Sensors and Actuators B: Chemical* 166– 167, pp. 642- 649, 2012.
- [54] J. Tu, N. Li, W. Geng, R.Wang, X. Lai, Y. Cao, T. Zhang, X. Li , S. Qiu, “Study on a type of mesoporous silica humidity sensing material”, *Sensors and Actuators B: Chemical* 166– 167, pp. 658-664, 2012.
- [55] U. Altenberend, F. M. Lopez, A. Oprea, D. Briandb, N. Bârsan, N. F. de Rooij, U. Weimar, “Towards fully printed capacitive gas sensors on flexible PET substrates based on Ag interdigitated transducers with increased stability”, *Sensors and Actuators B: Chemical* 187, pp. 280-287, 2013.
- [56] P.G. Su, C.S. Wang, “Novel flexible resistive-type humidity sensor”, *Sensors and Actuators B* 123, pp. 1071-1076, 2007.
- [57] T. Zhang, R. Wang, W. Gengc, X. Li, Q. Qi, Y. Heb, S. Wang, “Study on humidity sensing properties based on composite materials of Li-doped mesoporous silica A-SBA-15”, *Sensors and Actuators B* 128, pp. 482-487, 2008.

- [58] Z. Cai, X. Li, X. Zeng, "Direct fabrication of SnO₂-based thick film gas sensor using Microopen direct writing and laser microcladding", *Sensors and Actuators: B Chemical* 137, pp. 340-344, 2009.
- [59] K.I. Shimizu, I. Chinzeia, H. Nishiyama, S. Kakimoto, S. Sugaya, W. Matsutanib, A. Satsuma, "Doped-vanadium oxides as sensing materials for high temperature operative selective ammonia gas sensors", *Sensors and Actuators B: Chemical* 141, pp. 410-416, 2009.
- [60] M.B. Rahmania, S.H. Keshmiri, J. Yu, A.Z. Sadek, L. Al-Mashat, A. Moafi, K. Latham, Y.X. Li, W. Wlodarski, K. Kalantar-zadeh, "Gas sensing properties of thermally evaporated lamellar MoO₃", *Sensors and Actuators B: Chemical* 145, pp. 13–19, 2010.
- [61] C. J. Belle, A. Bonamin, U. Simon, J. Santoyo-Salazar, M. Pauly, S. B.-Colin, G. Pourroy, "Size dependent gas sensing properties of spinel iron oxide nanoparticles", *Sensors and Actuators B: Chemical* 160, pp. 942-950, 2011.
- [62] S. Chaisitsak, "Nanocrystalline SnO₂:F Thin Films for Liquid Petroleum Gas Sensors", *Sensors*, 11, pp. 7127-7140, 2011.
- [63] M. Babaei, N. Alizadeh, "Methanol selective gas sensor based on nano-structured conducting polypyrrole prepared by electrochemically on interdigital electrodes for biodiesel analysis", *Sensors and Actuators B: Chemical* 183, pp. 617-626, 2013.
- [64] A. Boukezzata, A. Keffous, G. Nezzal, N. Gabouze, M. Kechouane, K. Zaafane, A. Hammouda, P. Simon, H. Menari, "Investigation properties of Au-porous a-Si_{0.70}C_{0.30} as humidity sensor", *Sensors and Actuators B: Chemical* 176, pp. 1183-1190, 2013.
- [65] K.i. Shimizu, K. Kashiwagi, H. Nishiyama, S. Kakimoto, S. Sugaya, H. Yokoi, A. Satsuma, "Impedancemetric gas sensor based on Pt and WO₃ co-loaded TiO₂ and ZrO₂ as total NO_x sensing materials", *Sensors and Actuators: B* 130, pp. 707-712, 2008.
- [66] D. Biskupski, B. Herbig, G. Schottner, R. Moos, "Nanosized titania derived from a novel sol-gel process for ammonia gas sensor applications", *Sensors and Actuators B: Chemical* 153, pp. 329-334, 2011.
- [67] Q. Lin, Y. Li, M. Yang, "Investigations on the sensing mechanism of humidity sensors based on electrospun polymer nanofibers", *Sensors and Actuators B: Chemical* 171–172, pp. 309-314, 2012.

- [68] L. M. G. Abegão, J. H. F. Ribeiro, P. A. Ribeiro, M. Raposo, “Nano-Molar Deltamethrin Sensor Based on Electrical Impedance of PAH/PAZO Layer-by-Layer Sensing Films”, *Sensors*, 13, pp. 10167-10176, 2013.
- [69] S. Pochekailov, J. Nozár, S. Nespurek, J. Rakusan, M. Karásková, “Interaction of nitrogen dioxide with sulfonamide-substituted phthalocyanines: Towards NO₂ gas sensor”, *Sensors and Actuators B: Chemical* 169, pp. 1-9, 2012.
- [70] B. Bouxin, K. Maier, A. Hackner, G. Mueller, F. Shao, J. D. Prades, F. H. Ramirez, J. R. Morante, “On-chip fabrication of surface ionisation gas sensors”, *Sensors and Actuators B: Chemical* 182, pp. 25-30, 2013.
- [71] S. Fischer, R. Pohle, E. Magori, M. Fleischer, R. Moos, “Detection of NO by pulsed polarization technique using Pt interdigital electrodes on yttria-stabilized zirconia”, *Procedia Engineering* 87, pp. 620-623, 2014.
- [72] H. C. Lee, C. Y. Wang, C. H. Lin, “High-performance humidity sensors utilizing dopaminebiomolecule-coated gold nanoparticles”, *Sensors and Actuators B: Chemical* 191, pp. 204-210, 2014.
- [73] A. V. Rukavina, “Hand-held unit for liquid-type recognition, based on interdigital Capacitor”, *Measurement* 51 pp. 289-296, 2014.
- [74] G. González, E. S. K. Machuca, E. L. Luna, H. H. Arriaga, F. J. González, “Design and Fabrication of Interdigital Nanocapacitors Coated with HfO₂”, *Sensors*, 15, pp. 1998-2005, 2015.
- [75] J. Feng, X. Kang, Q. Zuo, C. Yuan, W. Wang, Y. Zhao, L. Zhu, H. Lu, J. Chen, “Fabrication and Evaluation of a Graphene Oxide-Based Capacitive Humidity Sensor”, *Sensors*, Volume 16, 314, pp. 1-9, 2016.
- [76] J. Kit, A. Engelbrecht, F. Schubert, A. Groß, F. Rettig, R. Moos, “Some practical points to consider with respect to thermalconductivity and electrical resistivity of ceramic substrates forhigh-temperature gas sensors”, *Sensors and Actuators B xxx*, 2015.
- [77] T. Yang, Y.Z. Yu, L.S. Zhu, X. Wu, X.H. Wang, J. Zhang, “Fabrication of silver interdigitated electrodes on polyimide films via surface modification and ion-exchange technique and its flexible humidity sensor application”, *Sensors and Actuators B: Chemical* 208, pp. 327-333, 2015.
- [78] T. Dong, C. Barbosa, “Capacitance Variation Induced by Microfluidic Two-Phase Flow across Insulated Interdigital Electrodes in Lab-On-Chip Devices”, *Sensors*, 15, pp. 2694-2708, 2015.

- [79] J.R. Macdonald (Ed.), *Impedance Spectroscopy*, Wiley, New York, 1987.
- [80] A.K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Dielectrics, London, 1983.
- [81] A.K. Jonscher, *The Dielectric Relaxation Law*, Chelsea Dielectrics, London, 1996.
- [82] J.R. Macdonald, in: G.D. Mohan, W.L. Roth (Eds.), *Interpretation of AC Impedance Measurements in Solids: Superionic Conductors*, Plenum Press, New York, 1976.
- [83] C. K. Alexander, M. N. O. Sadiku. *Fundamentals of Electric Circuits*. New York. McGraw-Hill, 3 ed., 2006.
- [84] H. M. Nussenzveig. *Curso de Física Básica*, vol. 3. São Paulo, SP. Edgard Blücher, 1 ed., 2007.
- [85] Evgenij Barsoukov and J. Ross Macdonald. *Impedance spectroscopy: Theory, experiment, and applications*. John Wiley & Sons, 2nd edition, 2005.
- [86] J. Ross Macdonald. *Impedance spectroscopy*. *Annals of Biomedical Engineering*, 20:289-305, 1992.
- [87] Mark E. Orazem and Bernard Tribollet. *Electrochemical impedance spectroscopy*. John Wiley & Sons, 2008.
- [88] Digby D. Macdonald. Reactions on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 51:1376-1388, 2006.
- [89] Mario F. García-Sánchez, Jean-Claude M'Peko, A. Rabdel Ruiz-Salvador, Geonel Rodríguez-Gattorno, Yuri Echevarría, Floirán Fernández-Gutierrez, and Adolfo Delgado. An elementary picture of dielectric spectroscopy in solids: physical basis. *Journal of Chemical Education*, 80(9):1062-1073, 2003.
- [90] Bobby Pejic and Roland De Marco. *Impedance spectroscopy: over 35 years of electrochemical sensor optimization*. *Electrochimica Acta*, 51:6217-6229, 2006.
- [91] *Impedance Measurement Handbook: A guide to measurement technology and techniques*, Technical Report. Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, CA, 2009.
- [92] D. L. Chinaglia, G Gozzi, R. A. M. Alfaro, R. Hessel. Espectroscopia de Impedância no Laboratório de Ensino. *Revista Brasileira do Ensino de Física*, vol. 30, página 4504, 2008.
- [93] C. Gabrielli. *Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis*. Tech. Rep. Number 004/83, Solartron Analytical (Solartron Group Ltd), Farnborough, UK, 1980.
- [94] *The 1260 Impedance/gain-phase Analyzer. Manual*, Solartron Analytical (Solartron Group Ltd). Farnborough, UK. 1996.

- [95] P. K. Janert. Gnuplot in Action: Understanding Data with Graphs. Greenwich, CT: Manning Publications Co., 2010.
- [96] A. Laisa. Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications, in Modern Aspects of Electrochemistry (R. E. White, B. E. Conway, J. O. Bockris), vol 32, pages 143 – 248, New York: Plenum Press, 1999.
- [97] Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy. Application Note rev. 1.0, Gamry Instruments Inc., Warminster, PA, 2010.
- [98] <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>, em 09/03/2017.
- [99] L. E. B. Ribeiro, F. Fruett. “ Contribuições para o desenvolvimento de eletrodos interdigitados e atuadores eletromagnéticos com aplicações em dispositivos microfluídicos portáteis”. Tese de doutorado apresentado ao programa de pós-graduação da faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação da Universidade Estadual de Campinas; setembro de 2016.
- [100] J. S. C. Júnior. Sensor de Umidade Microeletrônico Fabricado em Substrato de Alumina e Baseado na Detecção do Ponto de Orvalho. Dissertação de mestrado apresentada ao programa de pós-graduação de engenharia elétrica da Unicamp, em 28 de novembro de 2011.
- [101] J. Manuel Castillo, J. Silvestre-Albero, F. Rodriguez-Reinoso, T. J. H. Vlugt, S. Calero, “Water adsorption in hydrophilic zeolites: experiment and simulation“, Phys. Chem. Chem. Phys., 15, pp. 17374-17382, 2013.
- [102] P. H. Y. Cordeiro, N. R. C. F. Machado e C. F. da Silva. “Catalisadores Ag/Zeólita e sua Aplicação em Curativos Poliméricos Ativos para o Tratamento de Queimaduras”. Dissertação de mestrado apresentado ao programa de pós-graduação de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá; junho de 2014.
- [103] V. Calsavara, N. R. C. F. Machado. “Transformação de etanol em hidrocarbonetos líquidos sobre zeólitas zsm-5 modificadas com ferro”. Tese de doutorado apresentado ao programa de pós-graduação de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá; dezembro de 2016.
- [104] http://america.iza-structure.org/IZA-SC/pow_plot.php, em 10/09/2017.
- [105] Z. Chen and C. Lu, Sens. Lett., 3 (2005)274-295.
- [106] Currie LA. Nomenclature and evaluation of analytical methods, including quantification and detection capabilities. Pure Appl. Chem. 1995; 67(10) 1699-1723.
- [107] <http://www.labcompliance.com/tutorial/methods/default.aspx>

APÊNDICES

APÊNDICE A – Significado de NaA.

De acordo com o Handbook of Zeolite Science and Technology (S. M. AUERBACH et al, em seu capítulo 17 (Síntese e Propriedades das Membranas Zeolíticas) - página 6, conforme segue:

" É apropriado começar com uma discussão sobre as membranas de zeólita A, uma vez que estas foram as primeiras membranas de zeólita a serem comercializadas (pela Mitsui Corporation) para aplicações de pervaporação e permeação de vapor.

A zeólita A (código de atlas de estrutura de zeólita LTA) é um zeólita de aluminossilicato que tem sido amplamente utilizado em aplicações de permuta iônica. **Esta é uma zeólita de poros pequenos com poros menores que 5 Å em dimensão efetiva.** A dimensão dos poros pode ser controlada por meio de permuta iônica. Devido à presença de alumínio na estrutura, são necessários cátions de balanceamento de carga. **A forma mais comum utilizada na preparação da membrana é a forma de sódio, chamada NaA.** Uma vez que esta zeólita é hidrofílica, ela tem potencial para seletivamente permear água de misturas de líquidos orgânicos/água".

APÊNDICE B – Diferença entre as unidades.

Partes Por Milhão (PPM):

Representa o teor de vapor de água por fração de volume (PPMv), sendo uma medida absoluta que possui aplicações extensivas na indústria, especialmente para a medição de umidade de traços. Além disso, o PPMv abrange a menor faixa de umidade, sendo mais adequado para medição de umidade de traço, porque ele nos revela a quantidade absoluta de vapor de água em um gás ou ar. Este foi o objetivo principal na primeira parte deste artigo.

RH:

Por outro lado, a umidade Relativa (RH) é a proporção da pressão parcial do vapor de água presente em um gás para a pressão de vapor de saturação do gás a uma dada temperatura. RH é uma função da temperatura e, portanto, é uma medida relativa.

Ao contrário do PPMv, a medida de RH cobre uma maior taxa de umidade.

Este foi o objetivo principal na segunda parte deste artigo.

APÊNDICE C – Folha de dados do aquecedor.

FLEXIBLE HEATERS

POLYIMIDE FILM INSULATED FLEXIBLE HEATERS



- ✓ Rated Up to 200°C (392°F)
- ✓ Etched Foil Design
- ✓ 0.010" Max Thickness
- ✓ 2.5, 5, or 10 Watts/in²
- ✓ 115, 230† and 28V
- ✓ Optional Pressure-Sensitive Adhesive (PSA)

Polyimide film insulated heaters are available in a variety of shapes, sizes, and wattages. Wattage ratings are 2.5, 5, or 10 W/in² at 115, 230† or 28V. Polyimide film offers a high degree of resistance to chemicals, and has excellent outgassing properties in high vacuum environments.

Typical construction consists of an etched foil element of 0.0005" or 0.0001" thickness which is encapsulated between two layers of 0.002" Polyimide film and 0.001" FEP adhesive.

† Most sizes available in 230V. Consult heaters sales and engineering.

KHR Series, Round, 115 Volts

To Order

Dia. cm (")	Total Wattage for Watt Density			Without PSA Model No.	With PSA Model No.
	2.5 W/in ²	5 W/in ²	10 W/in ²		
5 (2)	—	—	31.4	KHR-2/(*)	KHR-2/(*)-P
7.6 (3)	17.7	35.3	70.7	KHR-3/(*)	KHR-3/(*)-P
10 (4)	31.4	62.8	126	KHR-4/(*)	KHR-4/(*)-P
13 (5)	49.1	98.2	196	KHR-5/(*)	KHR-5/(*)-P
15 (6)	70.7	141	283	KHR-6/(*)	KHR-6/(*)-P
18 (7)	96.2	192	385	KHR-7/(*)	KHR-7/(*)-P
20 (8)	126	251	503	KHR-8/(*)	KHR-8/(*)-P
23 (9)	159	318	636	KHR-9/(*)	KHR-9/(*)-P
25 (10)	196	393	785	KHR-10/(*)	KHR-10/(*)-P
28 (11)	238	475	950	KHR-11/(*)	KHR-11/(*)-P
30 (12)	283	565	1131	KHR-12/(*)	KHR-12/(*)-P

Comes complete with operator's manual.

* Insert watt density: "2" for 2.5 W/in², "5" for 5 W/in² or "10" for 10 W/in².

Ordering Example: KHLV-104/5-P, 2.5 x 10 cm (1 x 4"), 28V, 5 W/in² Polyimide film heater with PSA.

Note: Heaters are available in only the watt densities where total wattage is indicated.

KHLV Series, Rectangular, 28 Volts

Width, cm (")	Length, cm (")	Total Wattage for Watt Density			Without PSA Model No.	With PSA Model No.
		2.5W/in ²	5W/in ²	10W/in ²		
1 (0.5)	5 (2)	—	5	10	KHLV-0502/(*)	KHLV-0502/(*)-P
1 (0.5)	10 (4)	5	10	20	KHLV-0504/(*)	KHLV-0504/(*)-P
2.5 (1)	2.5 (1)	—	5	10	KHLV-101/(*)	KHLV-101/(*)-P
2.5 (1)	5 (2)	5	10	20	KHLV-102/(*)	KHLV-102/(*)-P
2.5 (1)	7.6 (3)	7.5	15	30	KHLV-103/(*)	KHLV-103/(*)-P
2.5 (1)	10 (4)	10	20	40	KHLV-104/(*)	KHLV-104/(*)-P
2.5 (1)	13 (5)	12.5	25	50	KHLV-105/(*)	KHLV-105/(*)-P
5 (2)	5 (2)	10	20	40	KHLV-202/(*)	KHLV-202/(*)-P

To Order, Call **1-800-872-4328** or Shop Online at **omega.comSM**

APÊNDICE D – Dedução da equação da impedância RC paralelo

Considerando-se que a impedância equivalente do dispositivo sensor coberto com zeólita é dada por uma associação paralela entre a resistência R e a capacitância C, logo tem-se que:

$$Z = \frac{R \frac{1}{j\omega C}}{R + \frac{1}{j\omega C}} \rightarrow Z = \frac{\frac{R}{j\omega C}}{\frac{j\omega RC + 1}{j\omega C}} \rightarrow Z = \frac{R}{1 + j\omega RC} \frac{1 - j\omega RC}{1 - j\omega RC} \rightarrow Z = \frac{R - j\omega R^2 C}{1 - j^2 \omega^2 R^2 C^2}$$

$$\rightarrow Z = \frac{R - j\omega R^2 C}{1 + \omega^2 R^2 C^2} \rightarrow$$

$$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C^2} - \frac{j\omega R^2 C}{1 + \omega^2 R^2 C^2}$$

APÊNDICE E – Resultado da difração de raio-X da zeólita LTA.

Captação	Ângulo 2-Theta °	Valor de d (Angstrom)	Intensidade (Contagem)	Intensidade %
d=12.27447	7.196	1.227.447	7176	100.0
d=10.01542	8.822	1.001.542	382	5.3
d=8.67888	10.184	867.888	3905	54.4
d=7.08589	12.482	708.589	3128	43.6
d=6.31754	14.007	631.754	392	5.5
d=5.48936	16.133	548.936	1644	22.9
d=5.01091	17.686	501.091	365	5.1
d=4.34028	20.446	434.028	633	8.8
d=4.25728	20.849	425.728	336	4.7
d=4.15345	21.376	415.345	526	7.3
d=4.09120	21.705	409.120	2185	30.4
d=3.87932	22.906	387.932	365	5.1
d=3.70123	24.024	370.123	3151	43.9
d=3.40433	26.155	340.433	957	13.3
d=3.34657	26.615	334.657	534	7.4
d=3.28108	27.156	328.108	2332	32.5
d=3.06872	29.075	306.872	275	3.8
d=2.97724	29.989	297.724	2854	39.8
d=2.89384	30.875	289.384	623	8.7
d=2.74524	32.591	274.524	755	10.5
d=2.67893	33.422	267.893	422	5.9
d=2.61748	34.230	261.748	1720	24.0
d=2.54597	35.222	254.597	359	5.0
d=2.50582	35.806	250.582	454	6.3
d=2.45669	36.547	245.669	368	5.1
d=2.36855	37.958	236.855	389	5.4
d=2.25577	39.934	225.577	276	3.8
d=2.23940	40.239	223.940	316	4.4
d=2.17115	41.561	217.115	470	6.5
d=2.13744	42.248	213.744	364	5.1
d=2.10311	42.971	210.311	288	4.0
d=2.07410	43.603	207.410	282	3.9
d=2.04717	44.206	204.717	424	5.9
d=1.91769	47.367	191.769	353	4.9
d=1.89425	47.989	189.425	307	4.3
d=1.85044	49.200	185.044	206	2.9
d=1.82982	49.792	182.982	238	3.3
d=1.73634	52.672	173.634	549	7.7
d=1.68860	54.281	168.860	312	4.3
d=1.62676	56.526	162.676	237	3.3
d=1.61371	57.025	161.371	172	2.4
d=1.59755	57.655	159.755	286	4.0
d=1.57166	58.697	157.166	284	4.0

APÊNDICE F – Escolha da frequência de operação.

A escolha de 1 kHz como uma frequência de operação para medidas em função do tempo, foi dada posteriormente a realização de uma sequência de experimentos preliminares cujo objetivo era encontrar o ponto de maiores variações de capacitância entre as respostas de água e nitrogênio, na presença de um fluxo de N₂ seco, bem como na presença de um degrau de umidade contendo 300 ppmV em N₂, dentro de uma ampla faixa de frequência que abrange de 10 Hz a 5 MHz, por meio de uma comparação entre eles (tabela a seguir)

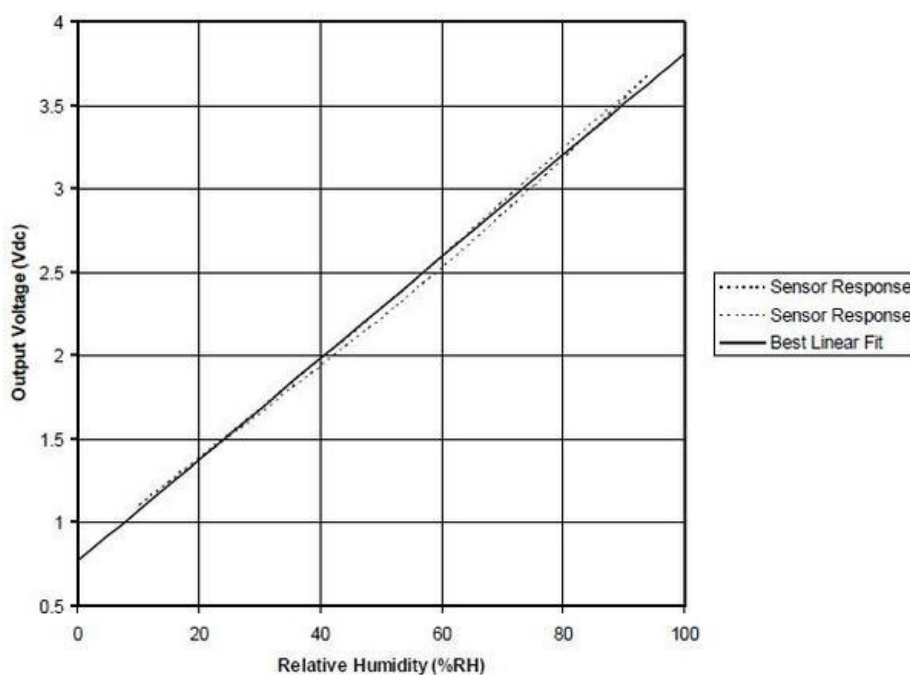
Freq[Hz] 300ppm	Cap[F]300ppm	Xc[Ω]300ppm	Freq[Hz]seco	Cap[F]seco	Xc[Ω] seco	Variação Cap[ΔC
1,000000E+02	-3,311978E-11	-4,805500E+07	1,000000E+02	-6,268496E-11	-2,539000E+07	2,956518E-11
1,115487E+02	-3,069036E-11	-4,649000E+07	1,115487E+02	-5,452649E-11	-2,616700E+07	2,383614E-11
1,244311E+02	-2,759727E-11	-4,634800E+07	1,244311E+02	-4,766455E-11	-2,683500E+07	2,006728E-11
1,388012E+02	-2,463488E-11	-4,654600E+07	1,388012E+02	-4,161634E-11	-2,755300E+07	1,698146E-11
1,548309E+02	-2,279755E-11	-4,509000E+07	1,548309E+02	-3,698296E-11	-2,779500E+07	1,418541E-11
1,727118E+02	-2,076427E-11	-4,438000E+07	1,727118E+02	-3,341135E-11	-2,758100E+07	1,264708E-11
1,926577E+02	-1,922848E-11	-4,296300E+07	1,926577E+02	-2,989157E-11	-2,763700E+07	1,066309E-11
2,149072E+02	-1,808114E-11	-4,095900E+07	2,149072E+02	-2,700304E-11	-2,742600E+07	8,921900E-12
2,397261E+02	-1,679897E-11	-3,952100E+07	2,397261E+02	-2,455297E-11	-2,704000E+07	7,753994E-12
2,674113E+02	-1,579935E-11	-3,767100E+07	2,674113E+02	-2,226959E-11	-2,672600E+07	6,470248E-12
2,982937E+02	-1,524496E-11	-3,499900E+07	2,982937E+02	-2,068777E-11	-2,579100E+07	5,442813E-12
3,327427E+02	-1,448705E-11	-3,301700E+07	3,327427E+02	-1,935730E-11	-2,471000E+07	4,870251E-12
3,711701E+02	-1,395737E-11	-3,072200E+07	3,711701E+02	-1,827941E-11	-2,345800E+07	4,322036E-12
4,140353E+02	-1,326585E-11	-2,897700E+07	4,140353E+02	-1,739939E-11	-2,209300E+07	4,133533E-12
4,618509E+02	-1,303996E-11	-2,642700E+07	4,618509E+02	-1,648128E-11	-2,090900E+07	3,441318E-12
5,151885E+02	-1,256323E-11	-2,459000E+07	5,151885E+02	-1,548676E-11	-1,994800E+07	2,923527E-12
5,746860E+02	-1,224288E-11	-2,262100E+07	5,746860E+02	-1,455773E-11	-1,902400E+07	2,314847E-12
6,410546E+02	-1,197308E-11	-2,073600E+07	6,410546E+02	-1,371755E-11	-1,809900E+07	1,744462E-12
7,150879E+02	-1,176250E-11	-1,892200E+07	7,150879E+02	-1,309620E-11	-1,699500E+07	1,333706E-12
7,976711E+02	-1,143160E-11	-1,745400E+07	7,976711E+02	-1,284868E-11	-1,552900E+07	1,417080E-12
8,897915E+02	-1,120881E-11	-1,595800E+07	8,897915E+02	-1,299362E-11	-1,376600E+07	1,784810E-12
9,925506E+02	-1,093804E-11	-1,466000E+07	9,925506E+02	-1,270817E-11	-1,261800E+07	1,770128E-12
1,107177E+03	-1,089348E-11	-1,319600E+07	1,107177E+03	-1,272916E-11	-1,129300E+07	1,835676E-12
1,235041E+03	-1,074167E-11	-1,199700E+07	1,235041E+03	-1,251144E-11	-1,030000E+07	1,769769E-12
1,377672E+03	-1,065444E-11	-1,084300E+07	1,377672E+03	-1,221800E-11	-9,455400E+06	1,563562E-12
1,536775E+03	-1,061439E-11	-9,757100E+06	1,536775E+03	-1,206033E-11	-8,587300E+06	1,445939E-12
1,714252E+03	-1,049814E-11	-8,843800E+06	1,714252E+03	-1,182659E-11	-7,850400E+06	1,328449E-12
1,912226E+03	-1,043614E-11	-7,975300E+06	1,912226E+03	-1,180938E-11	-7,047900E+06	1,373242E-12
2,133062E+03	-1,038995E-11	-7,181400E+06	2,133062E+03	-1,166780E-11	-6,394900E+06	1,277846E-12
2,379403E+03	-1,032612E-11	-6,477700E+06	2,379403E+03	-1,165262E-11	-5,740300E+06	1,326495E-12
2,654192E+03	-1,026296E-11	-5,842800E+06	2,654192E+03	-1,160841E-11	-5,165600E+06	1,345454E-12

2,960716E+03	-1,017919E-11	-5,281000E+06	2,960716E+03	-1,150581E-11	-4,672100E+06	1,326621E-12
3,302640E+03	-1,016771E-11	-4,739600E+06	3,302640E+03	-1,148632E-11	-4,195500E+06	1,318615E-12
3,684051E+03	-1,020857E-11	-4,231900E+06	3,684051E+03	-1,140547E-11	-3,787800E+06	1,196902E-12
4,109510E+03	-1,013078E-11	-3,822900E+06	4,109510E+03	-1,133785E-11	-3,415900E+06	1,207070E-12
4,584104E+03	-1,016166E-11	-3,416700E+06	4,584104E+03	-1,139273E-11	-3,047500E+06	1,231070E-12
5,113507E+03	-1,003639E-11	-3,101200E+06	5,113507E+03	-1,128120E-11	-2,759000E+06	1,244818E-12
5,704049E+03	-1,005314E-11	-2,775500E+06	5,704049E+03	-1,127646E-11	-2,474400E+06	1,223327E-12
6,362791E+03	-9,999091E-12	-2,501600E+06	6,362791E+03	-1,122900E-11	-2,227600E+06	1,229911E-12
7,097609E+03	-9,995563E-12	-2,243400E+06	7,097609E+03	-1,117737E-11	-2,006200E+06	1,181810E-12
7,917289E+03	-9,953691E-12	-2,019600E+06	7,917289E+03	-1,114575E-11	-1,803600E+06	1,192059E-12
8,831631E+03	-9,943860E-12	-1,812300E+06	8,831631E+03	-1,114625E-11	-1,616800E+06	1,202390E-12
9,851567E+03	-9,921095E-12	-1,628400E+06	9,851567E+03	-1,111032E-11	-1,454100E+06	1,189221E-12
1,098929E+04	-9,907599E-12	-1,461800E+06	1,098929E+04	-1,108868E-11	-1,306100E+06	1,181084E-12
1,225841E+04	-9,899735E-12	-1,311500E+06	1,225841E+04	-1,106486E-11	-1,173400E+06	1,165121E-12
1,367409E+04	-9,855478E-12	-1,181000E+06	1,367409E+04	-1,105663E-11	-1,052700E+06	1,201157E-12
1,525327E+04	-9,899710E-12	-1,054000E+06	1,525327E+04	-1,103434E-11	-9,456200E+05	1,134632E-12
1,701482E+04	-9,843444E-12	-9,502800E+05	1,701482E+04	-1,099517E-11	-8,507400E+05	1,151723E-12
1,897981E+04	-9,834405E-12	-8,526800E+05	1,897981E+04	-1,098541E-11	-7,633400E+05	1,151002E-12
2,117172E+04	-9,814913E-12	-7,659200E+05	2,117172E+04	-1,096716E-11	-6,854500E+05	1,152245E-12
2,361678E+04	-9,797702E-12	-6,878300E+05	2,361678E+04	-1,094907E-11	-6,155000E+05	1,151369E-12
2,634420E+04	-9,771536E-12	-6,182700E+05	2,634420E+04	-1,092486E-11	-5,530000E+05	1,153324E-12
2,938661E+04	-9,775773E-12	-5,540200E+05	2,938661E+04	-1,090831E-11	-4,965000E+05	1,132533E-12
3,278037E+04	-9,752057E-12	-4,978700E+05	3,278037E+04	-1,089111E-11	-4,458000E+05	1,139052E-12
3,656607E+04	-9,770342E-12	-4,454900E+05	3,656607E+04	-1,091668E-11	-3,987100E+05	1,146338E-12
4,078896E+04	-9,711454E-12	-4,017900E+05	4,078896E+04	-1,088931E-11	-3,583300E+05	1,177852E-12
4,549955E+04	-9,731785E-12	-3,594400E+05	4,549955E+04	-1,084649E-11	-3,225000E+05	1,114704E-12
5,075414E+04	-9,713911E-12	-3,228200E+05	5,075414E+04	-1,083755E-11	-2,893500E+05	1,123638E-12
5,661558E+04	-9,710833E-12	-2,894900E+05	5,661558E+04	-1,082726E-11	-2,596400E+05	1,116424E-12
6,315392E+04	-9,695853E-12	-2,599200E+05	6,315392E+04	-1,081005E-11	-2,331300E+05	1,114193E-12
7,044736E+04	-9,744800E-12	-2,318400E+05	7,044736E+04	-1,085909E-11	-2,080500E+05	1,114294E-12
7,858310E+04	-9,731573E-12	-2,081200E+05	7,858310E+04	-1,083878E-11	-1,868600E+05	1,107210E-12
8,765841E+04	-9,717680E-12	-1,868400E+05	8,765841E+04	-1,082162E-11	-1,677800E+05	1,103940E-12
9,778179E+04	-9,712832E-12	-1,675800E+05	9,778179E+04	-1,080436E-11	-1,506500E+05	1,091525E-12
1,090743E+05	-9,694786E-12	-1,505100E+05	1,090743E+05	-1,079023E-11	-1,352300E+05	1,095440E-12
1,216709E+05	-9,688875E-12	-1,350100E+05	1,216709E+05	-1,077686E-11	-1,213800E+05	1,087983E-12
1,357223E+05	-9,679466E-12	-1,211500E+05	1,357223E+05	-1,076237E-11	-1,089600E+05	1,082899E-12
1,513964E+05	-9,672992E-12	-1,086800E+05	1,513964E+05	-1,075206E-11	-9,777300E+04	1,079064E-12
1,688807E+05	-9,661817E-12	-9,754100E+04	1,688807E+05	-1,073412E-11	-8,779700E+04	1,072300E-12
1,883842E+05	-9,653376E-12	-8,751900E+04	1,883842E+05	-1,072476E-11	-7,877600E+04	1,071385E-12

2,101401E+05	-9,647611E-12	-7,850500E+04	2,101401E+05	-1,071070E-11	-7,071300E+04	1,063089E-12
2,344085E+05	-9,634243E-12	-7,047500E+04	2,344085E+05	-1,069536E-11	-6,348300E+04	1,061113E-12
2,614795E+05	-9,627038E-12	-6,322600E+04	2,614795E+05	-1,068608E-11	-5,696000E+04	1,059042E-12
2,916770E+05	-9,619600E-12	-5,672400E+04	2,916770E+05	-1,067519E-11	-5,111500E+04	1,055587E-12
3,253618E+05	-9,612293E-12	-5,089000E+04	3,253618E+05	-1,066612E-11	-4,586200E+04	1,053827E-12
3,629367E+05	-9,605629E-12	-4,565300E+04	3,629367E+05	-1,065676E-11	-4,115000E+04	1,051134E-12
4,048511E+05	-9,600592E-12	-4,094800E+04	4,048511E+05	-1,064774E-11	-3,692100E+04	1,047143E-12
4,516061E+05	-9,596575E-12	-3,672400E+04	4,516061E+05	-1,063988E-11	-3,312300E+04	1,043301E-12
5,037606E+05	-9,594812E-12	-3,292800E+04	5,037606E+05	-1,063370E-11	-2,971100E+04	1,038892E-12
5,619382E+05	-9,592848E-12	-2,952500E+04	5,619382E+05	-1,063211E-11	-2,663900E+04	1,039264E-12
6,268347E+05	-9,597657E-12	-2,645500E+04	6,268347E+05	-1,063392E-11	-2,387700E+04	1,036259E-12
6,992258E+05	-9,601343E-12	-2,370700E+04	6,992258E+05	-1,063591E-11	-2,140100E+04	1,034564E-12
7,799771E+05	-9,611114E-12	-2,123100E+04	7,799771E+05	-1,064553E-11	-1,916800E+04	1,034418E-12
8,700541E+05	-9,625754E-12	-1,900400E+04	8,700541E+05	-1,065951E-11	-1,716100E+04	1,033755E-12
9,705338E+05	-9,646426E-12	-1,700000E+04	9,705338E+05	-1,068056E-11	-1,535400E+04	1,034129E-12
1,082618E+06	-9,531954E-12	-1,542300E+04	1,082618E+06	-1,055130E-11	-1,393300E+04	1,019351E-12
1,207646E+06	-9,528681E-12	-1,383100E+04	1,207646E+06	-1,054836E-11	-1,249400E+04	1,019677E-12
1,347113E+06	-9,529506E-12	-1,239800E+04	1,347113E+06	-1,054412E-11	-1,120500E+04	1,014610E-12
1,502686E+06	-9,533310E-12	-1,111000E+04	1,502686E+06	-1,054721E-11	-1,004200E+04	1,013899E-12
1,676227E+06	-9,538648E-12	-9,954200E+03	1,676227E+06	-1,055324E-11	-8,997200E+03	1,014592E-12
1,869808E+06	-9,546611E-12	-8,916200E+03	1,869808E+06	-1,056204E-11	-8,059000E+03	1,015431E-12
2,085747E+06	-9,563120E-12	-7,979300E+03	2,085747E+06	-1,058071E-11	-7,211900E+03	1,017587E-12
2,326623E+06	-9,581472E-12	-7,139500E+03	2,326623E+06	-1,060112E-11	-6,452800E+03	1,019650E-12
2,595317E+06	-9,592780E-12	-6,392800E+03	2,595317E+06	-1,061330E-11	-5,778100E+03	1,020523E-12
2,895041E+06	-9,627812E-12	-5,710100E+03	2,895041E+06	-1,065154E-11	-5,161300E+03	1,023723E-12
3,229380E+06	-9,669238E-12	-5,097000E+03	3,229380E+06	-1,070114E-11	-4,605500E+03	1,031903E-12
3,602331E+06	-9,705144E-12	-4,552400E+03	3,602331E+06	-1,075137E-11	-4,109400E+03	1,046230E-12
4,018352E+06	-9,784959E-12	-4,047800E+03	4,018352E+06	-1,084069E-11	-3,653600E+03	1,055734E-12
4,482419E+06	-9,880337E-12	-3,593700E+03	4,482419E+06	-1,094408E-11	-3,244400E+03	1,063741E-12
5,000000E+06	-1,007164E-11	-3,160500E+03	5,000000E+06	-1,114663E-11	-2,855700E+03	1,074986E-12

APÊNDICE G – Por que a curva de calibração tem a tensão no eixo Y?

A partir da variação da tensão medida sobre uma resistência conhecida, em função da variação na umidade relativa, é possível obter-se a curva de calibração de um dispositivo sensor a qual, por sua vez, nos fornece informações sobre a sensibilidade do dispositivo sensor. Neste caso, a resposta do sensor é analisada em termos de uma variação na saída do sistema (tensão: disposta no eixo das ordenadas Y), devido a uma variação causada por uma perturbação na entrada do sistema (umidade relativa: disposta no eixo das abscissas X) ou V/%RH. Apesar de haver outras formas de se representar a sensibilidade do sensor, sensores de umidade comerciais disponíveis no mercado utilizam o tipo de resposta V/%RH a exemplo do utilizado neste trabalho de tese, conforme ilustra a figura abaixo obtida de um fabricante:



HIH-4030 humidity sensor's analog output voltage vs relative humidity.

(Fonte: <https://www.pololu.com/product/1643>).

APÊNDICE H – Cálculo do limite de detecção.

O limite de detecção ou *LOD* (do inglês *Limit of Detection*) é a menor quantidade ou concentração de analito (componente de uma amostra que é alvo de análise ou tem interesse para uma análise) na amostra de teste, que pode ser confiavelmente distinguida de zero [106]. Matematicamente, o LOD pode ser expresso por:

$$LOD = \frac{3\sigma}{S} \quad (10)$$

Sendo que σ é o desvio padrão e S é a sensibilidade, que é dada pela inclinação da curva de calibração. Para o gráfico da Figura 40, tem-se a equação da reta é dada por $Y = 0,0737.X - 2,8696$, sendo o valor da inclinação dada por: $S = 0,0737$. O desvio padrão pode ser calculado por:

$$\sigma = \sqrt{\frac{Y - Y_i^2}{n - 2}} \quad (11)$$

n é o número de amostras.

Sendo Y_i obtido da equação de regressão $Y = 0,0737.X - 2,8696$, substituindo-se os valores obtidos em cada ponto de amostra sob o eixo X .

Por exemplo: para $X = 39$, tem-se que: $Y_i = 0,0737. 39 - 2,8696 \rightarrow Y_i = 0,0047$

Dos valores levantados do gráfico, tem-se a tabela a seguir, com onze pontos de amostras:

Amostras	X - R.H.	Y- TENSÃO	Yi	(Y-Yi)^2
1	39	0,12	0,0047	0,01329409
2	46,57	0,52	0,562609	0,001815527
3	51,27	0,88	0,908999	0,000840942
4	56	1,13	1,2576	0,01628176
5	60,1	1,48	1,55977	0,006363253
6	67,25	1,96	2,086725	0,016059226
7	69,35	2,22	2,241495	0,000462035
8	74,45	2,8	2,617365	0,033355543
9	81	3,4	3,1001	0,08994001
10	88,93	3,84	3,684541	0,024167501
11	96,7	3,96	4,25719	0,088321896
Somatória:				0,290901782

Lançando-se mão da equação 11, ao ser extraído a raiz quadrada do quociente entre o valor da somatória e o resultado obtido da diferença entre o número de amostras e a constante 2, tem-se que o desvio padrão será dado por:

$$\sigma = 0,179784372$$

Por fim, obtém-se o valor do limite de detecção, aplicando-se os resultados obtidos na equação 10:

$$LOD = \frac{3\sigma}{S} \rightarrow LOD = \frac{3 * 0,179784372}{0,0737} = 7,3182$$

Observação: o coeficiente de determinação, também chamado de R^2 , é uma medida de ajustamento de um modelo estatístico linear generalizado, como a Regressão linear, em relação aos valores observados. O valor de R^2 varia entre 0 e 1, indicando, em percentagem, o quanto o modelo consegue explicar os valores observados. Quanto maior o R^2 , mais explicativo é o modelo, melhor ele se ajusta à amostra [107].

Por exemplo, se o R^2 de um modelo é 0,8234, isto significa que 82,34% da variável dependente consegue ser explicada pelos regressores presentes no modelo.

APÊNDICE I – Trabalho publicado em periódico indexado.

Como resultado do esforço e dedicação empreendido neste trabalho, após submissão à revista *Microporous and Mesoporous Materials*, obteve-se o aceite para publicação.

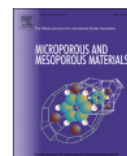
Microporous and Mesoporous Materials 247 (2017) 38–45



Contents lists available at ScienceDirect

Microporous and Mesoporous Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/micromeso



Humidity sensor based on zeolite for application under environmental conditions



G.P. Alcantara^{a, b, *}, L.E.B. Ribeiro^b, A.F. Alves^a, C.M.G. Andrade^a, F. Fruett^b

^a Department of Engineering Chemical from State University of Maringá, Paraná, Brazil

^b School of Electrical and Computer Engineering of University of Campinas, Campinas, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 October 2016

Received in revised form

6 March 2017

Accepted 24 March 2017

Available online 27 March 2017

Keywords:

Interdigital capacitors

Humidity sensing

Sensor

Zeolite

LTA

ZSM-5

Environmental conditions

ABSTRACT

This work evaluates two different zeolite-based humidity sensors. In the first case, interdigital capacitive sensors (IDC-S) were fabricated on the surface of Al_2O_3 ceramic substrates, using electrode gaps of 20 μm , and were coated with films of LTA-type (Lind Type A) zeolite with Si/Al ratio of 1.28. Complex impedance spectroscopy (IS) was used to measure the sensor response, which was related to the change in capacitance of the interdigital electrodes and, in turn, to the electrical properties of the zeolites. The zeolite-based sensors were characterized in terms of the effects of changes in humidity and temperature on the sensor response.

The results showed that this sensor provided detectable capacitance changes at very low water contents (up to 300 ppmv of H_2O in N_2), at temperatures ranging from 25 to 100 $^\circ\text{C}$, and was therefore suitable for moisture trace measurements.

In the second part of the work, evaluation was made of a humidity sensor based on ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil - 5) zeolite. Interdigital capacitive sensors were fabricated on the surface of Al_2O_3 ceramic substrates, with electrode gaps of 20 μm , and were coated with films of ZSM-5. The results showed that the sensor was capable of good performance (detection limit of ~7.32% RH) and was suitable for use under a broader range of environmental conditions (~39% RH - 96% RH), compared to sensors based on other materials such as polyimide (detection limit of 20% RH) and TiO_2 (detection limits from 10% to 30% RH).

© 2017 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

The measurement of humidity is becoming increasingly important in various fields of human activity, ranging from simple domestic purposes to sophisticated industrial applications [1]. Humidity measurements are essential to avoid spoilage of pharmaceuticals, fuels, and chemicals, as well to control manufacturing and storage conditions. Humidity is a key determinant of weather and climate, and affects global climate change (since water vapor is a greenhouse gas). Environmental pollution due to the emissions of toxic substances into the atmosphere has also contributed to the interest in humidity monitoring. Humidity measurements assist in minimizing the operational costs of air-conditioning systems and are required for the monitoring of solar UV irradiation [2]. Various

humidity sensing methods are commercially available, but most (around 75%) are based on capacitive techniques, with measurement of impedance change [3]. Interdigital capacitive sensors (IDC-S) are based on planar capacitors with the electrodes in a comb-like interlocking configuration [4]. Interdigital electrode structures have been described for diverse applications in the field of gas sensing. They possess useful features such as the ability to be used at a wide range of frequencies, control of signal strength by changing the dimensions, multiple physical effects in the same structure, and simplified modeling in two dimensions when the aspect ratio of the electrode length to the sensor spatial wavelength is large. They can be manufactured using various inert substrates and different processes, and are compatible with microfluidic systems.

The patent of N. Tesla, issued in 1891, is probably the earliest example of an interdigital electrode design [5,6]. Materials that have been studied for use as sensitive layers include porous amorphous silicon carbide (PASiC) [7], gold-coated nanoparticles (AuNPs) [8], graphene oxide (GO)/poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDPA) [9], zinc oxide (ZnO) [10], aluminum oxide (AlO)

* Corresponding author. Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, Bloco: D-90, CEP: 87020-900, Maringá, PR, Brazil.

E-mail addresses: gpalcantara2@uem.br, gpamaster@gmail.com (G.P. Alcantara).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.03.042>

1387-1811/© 2017 Elsevier Inc. All rights reserved.

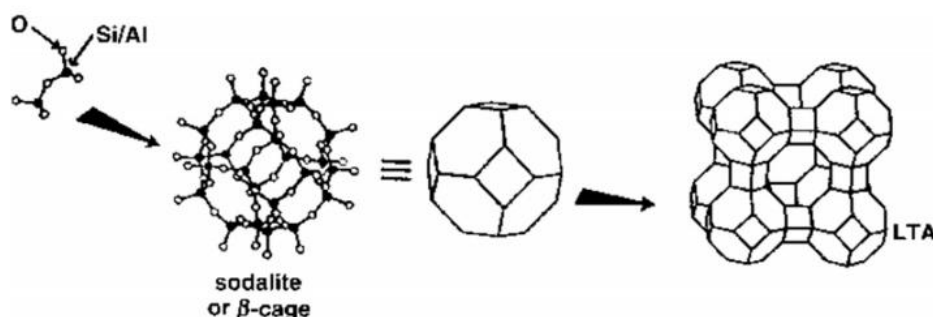


Fig. 1. Construction of zeolite LTA framework with sodalite or β cages, from a pair of TO_4 tetrahedral (adapted from Ref. [19]).

[11], silicon carbide nanowire (nw-SiC)/silicon nanoporous pillar array (Si-NPA) [12], bismuth phosphate (BiPO_4) [13], mesoporous silicas (SBA-15 and SBA-16) [14], and polypyrrole films [15]. In this work, zeolite film was selected as the sensing layer, because zeolites with different size pores are available, which can assist in enhancing the selectivity of the device. Furthermore, it has been shown that changes in the electrical properties of zeolites due to the adsorption of guest molecules can provide the basis for different potential sensor applications [16].

In previous work, we compared the sensitivities of zeolite-based chemical sensors with three different electrode structures, namely conventional interdigitated electrodes (IDE), serpentine electrodes (SRE), and ring-shaped electrodes (RSE) [17]. In this paper, we describe the development of a sensor device based on LTA-type (Linde Type A) zeolite for the sensing of low levels of humidity (moisture trace measurement). We also evaluate a humidity sensor based on ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil - 5) zeolite, operated under environmental conditions, covering a higher humidity range. Here we are interested in validating the use of zeolite as humidity sensor showing that, despite using few samples, several measurements and characterizations were made. Thus, the full characterization with statistical study, will come after new rounds of development. The sensor responses are analyzed considering the adsorption process of the analyte and the influence of temperature changes.

Section 2 of this work describes the characteristics of the zeolite frameworks. Section 3 provides a brief description of the IDC-S structure used in the experiments. The materials and methods of fabrication, deposition, and measurement are provided in Section 4. The results are discussed in Section 5, and conclusions are drawn in Section 6.

2. Zeolites

Zeolites are crystalline aluminosilicates of group IA and IIA elements such as sodium, potassium, barium, magnesium, and calcium. Their physical structures are porous, with interconnected cavities containing metal cations and water molecules. The fundamental structural unit of a zeolite is a tetrahedron with four oxygen atoms surrounding a relatively small silicon or aluminum atom.

Structurally, the zeolite framework consists of an assemblage of tetrahedral SiO_4 and AlO_4 units connected together in various regular arrangements by means of shared oxygen atoms, forming an open crystal lattice containing pores of molecular dimensions into which guest molecules can penetrate. The zeolite framework is open, containing channels and interconnected voids filled with exchangeable cations and water molecules [18].

The structural formula of a zeolite is usually expressed in terms of the crystallographic unit, as follows:

$$M_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot w\text{H}_2\text{O} \quad (1)$$

where M is the cation of valance n , w is the number of water molecules, and the y/x ratio (Si/Al) usually has values in the range 1–5, depending on the structure. The sum $(x + y)$ is the total number of tetrahedra for each unit cell. The portion within the square brackets represents the framework composition [19].

Fig. 1 shows the construction of the zeolite LTA framework with sodalite or β cages, based on a pair of TO_4 tetrahedra. In the case of a completely siliceous structure with tetrahedral Si, as depicted in Fig. 1, silica (SiO_2) with a neutral charge is created. On the other hand, when aluminum atoms with charge of +3 are introduced into the zeolite structure to replace some of the silicon atoms with charge of +4, a negative charge is created within the framework [20].

In order to maintain neutrality of the overall zeolite framework, after the introduction of Al into the silica framework, extra-framework cations (which can be inorganic or organic) electrostatically bound to the host are allowed to move along the channels. The amount of Al within the framework can vary over a wide range, with Si/Al ratios ranging from 1 to ∞ , and as the Si/Al ratio increases, both the hydrothermal stability and the hydrophobicity also increase [21].

3. IDC-S structure

Fig. 2 shows a model representing the IDC-S devices coated with zeolite and undergoing the process of adsorption of the analyte. It can be seen there are four interdigitated capacitive structures with gold electrodes. The zeolite is deposited over the entire surface of the device, resulting in a change in capacitance when the adsorption of analyte occurs.

4. Experimental

4.1. Materials

As shown in Fig. 3, the samples of IDC-S devices with electrode gaps of 20 μm were constructed on alpha phase alumina substrates (3M Inc., 96%) with dimensions of 25 mm \times 25 mm \times 0.6 mm, average grain size of 3–5 μm , and maximum surface roughness of 6 μm . The IDC-S devices used in this work were availed from a previous work [22]. In order to ensure an even distribution of

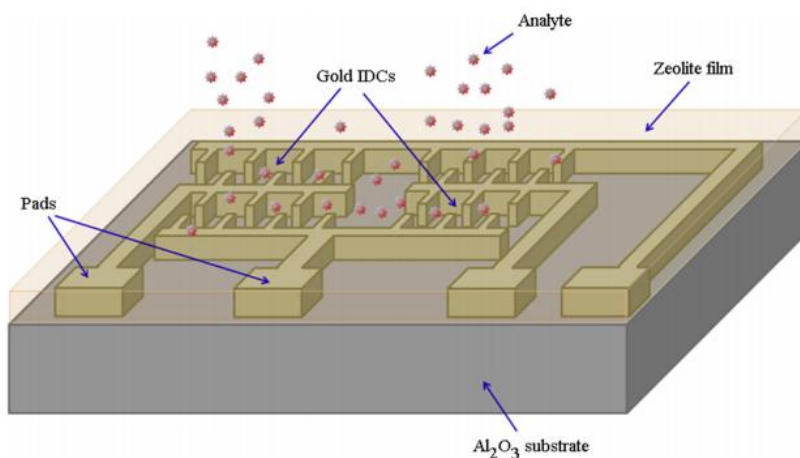


Fig. 2. IDC-S with zeolite film acting as a sensing layer, as well as analyte being adsorbed on it.

temperature over the area of the device, a commercial resistive heater based on polyimide film (with a power of 10 W per square inch at 28 V) was purchased from a commercial supplier and

attached to the underside of the alumina substrate. The NaA zeolite used was kindly provided by Oxanyl and had a Si/Al ratio of 1.28 [23].

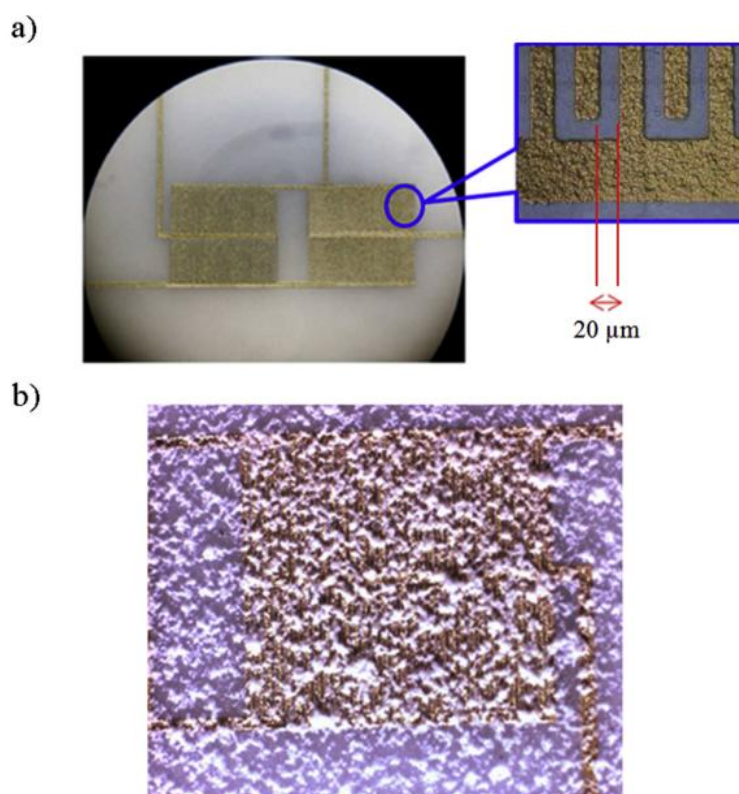


Fig. 3. Interdigital structure: (a) bare; (b) with zeolites deposited on the surface.

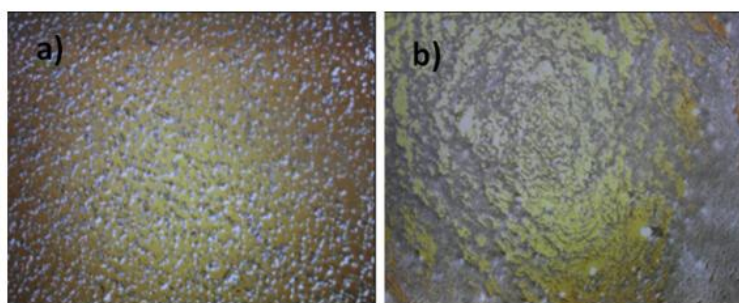


Fig. 4. Preliminary tests of Zeolite deposition by micro-drop method: (a) suspending agent in isopropanol; (b) suspending agent in water.

Zeolite A membranes were the first zeolite membranes to be marketed (by Mitsui Corporation) for pervaporation and vapor permeation applications. Zeolite A (zeolite framework atlas code LTA) is an aluminosilicate zeolite that has been widely used in ion exchange applications. This is a small-pore zeolite with pores smaller than 5 Å in effective dimension. The pore dimension can be controlled by means of ion exchange. Due to the presence of aluminum in the framework, charge-balancing cations are required. The most common form used in membrane preparation is the sodium form, denoted NaA [21].

The zeolites were characterized using nuclear magnetic resonance (NMR), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometry (XRD), and surface area measurements employing the Brunauer, Emmett, and Teller (BET) method [23], as discussed in Section 5.2.

4.2. Manufacture of the interdigitated electrodes

The planar microstructures were produced using a traditional metal deposition method, with some modifications to minimize costs and simplify the process. Prior to metallization, the substrate was cleaned, etched, nucleated successively in aqueous solution, and masked by photolithography. After each step, the sample was rinsed in deionized water (18.2 MΩ cm) [22].

A non-commercial Ni-P solution containing nickel chloride, hypophosphite, acetate, ammonium chloride, and stabilizer was used for the deposition of an adhesive layer in an electrodeless (autocatalytic) process. This solution was prepared at pH 5.5 and temperature of 60 °C. The Ni-P layer was then thickened with gold using a commercial electrolyte solution (AURUNA 553, Umicore). During the electrolytic deposition, all the structures were interconnected. Finally, after thickening, the interconnections of the metal structures were removed by etching.

4.3. Deposition of zeolite on the sensor

Tests of zeolite deposition were performed using four different types of solvent: ethanol, hexane, isopropanol, and water. The aim was to identify a solvent that, after its complete evaporation, resulted in a uniform distribution of zeolite grains on the substrate, without the presence of agglomerates. Isopropanol was therefore chosen as the suspending agent, since it provided the best dispersion of zeolite crystals on the substrate surface (Fig. 4a). In contrast, use of water as the suspending agent resulted in substantial agglomeration of crystals (Fig. 4b). In Fig. 4a and b, the yellowish background area is the substrate and the gray regions are the zeolite crystals.

The zeolite films were deposited onto the surfaces of the ceramic substrates using a deposition method known as micro-dropping. A 10 µL micro-syringe (Microliter 800 series, Hamilton) was used for this purpose, with 10 repeated depositions resulting in a total deposited volume of 100 µL. The zeolite deposition was performed using a 1 wt% suspension of crystals (0.1 g of crystals in 10 mL of isopropanol) that had been ultrasonicated for 10 min to improve its homogeneity.

Shortly after the zeolite deposition process, the IDC-S samples were degassed under a 100 mL/min flow of dry nitrogen at 200 °C for 24 h, and then under vacuum (~100 mm Hg) at 200 °C for 24 h, in order to remove any residual humidity. This entire drying procedure was performed within the reaction chamber, as shown in Fig. 5.

4.4. Impedance measurements

The impedance responses of the zeolite-coated capacitors were measured with an SI1260 impedance analyzer (Solartron Group Ltd.), using a 900 mV excitation voltage and a frequency range from 10 kHz to 1 MHz. This procedure employed two cylinders with different humidity contents, one containing dry nitrogen (N₂ 4.6, Praxair) and the other containing wet nitrogen (N₂ with 300 ppmv H₂O, Linde Gas), as shown in Fig. 5. A gas mixer was constructed and installed upstream of the reaction chamber in order to provide homogenization of the gases. Both the mixer and the chamber were fabricated from aluminum. The total gas flow was set at 100 cm³ min⁻¹. The gas flows were measured using commercial rotameters (Gilmont Accucal) and a soap-bubble meter. A vacuum pump was used to accelerate drying of the zeolite after the measurement, since the maximum temperature used in the experiments was 200 °C. A temperature controller (Model 331, Lakeshore Cryotronics, Inc.) was used to maintain a constant sample temperature.

5. Results and discussion

5.1. Measurements in dry nitrogen

Impedance spectroscopy (IS) measurements were performed under a flow of dry nitrogen (100 cm³ min⁻¹) for both a bare IDC-S and an IDC-S coated with zeolite LTA, in order to study the response of the sensor. Fig. 6 shows the Bode diagrams (at 90 °C) for a bare IDC-S (without a zeolite coating) and for an IDC-S coated with zeolite LTA. The impedance spectrum of the bare IDC-S was simply a straight line with slope of -1 (Fig. 6a), behaving as a purely capacitive circuit, described by the following expression:

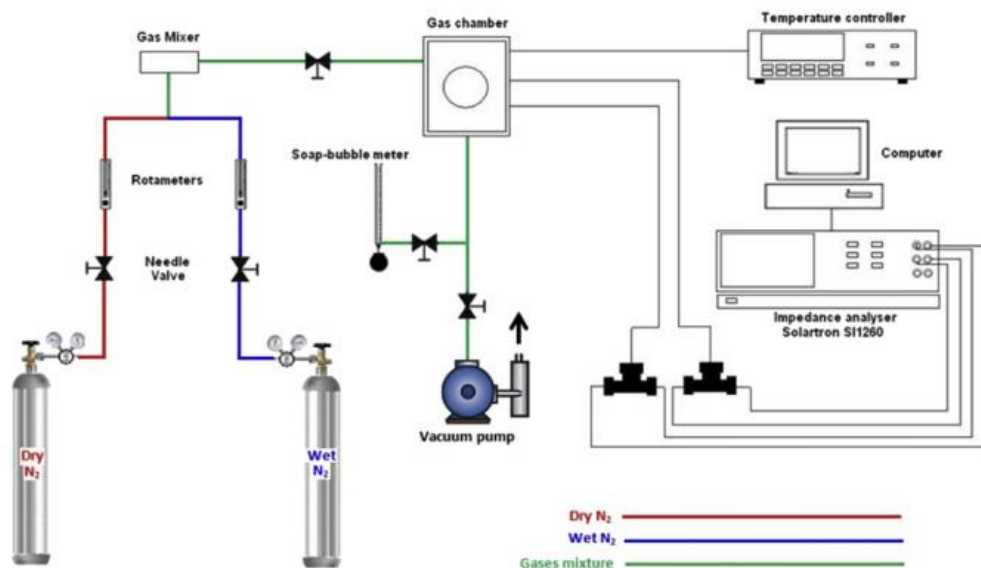


Fig. 5. Experimental set-up.

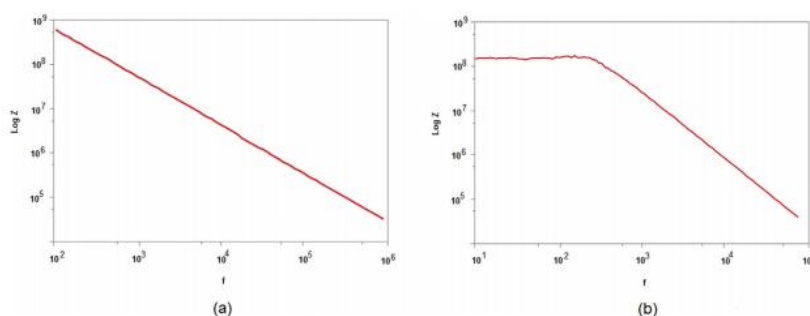


Fig. 6. Bode diagram at 90 °C: (a) bare IDC-S; (b) IDC-S coated with Zeolite LTA.

$$Z = -\frac{1}{\omega C} j \quad (2)$$

where Z is the impedance (Ω), C is the capacitance (F), and ω is the angular frequency (s^{-1}). This expression reveals that in low frequency regions (where $\omega \rightarrow 0$) the impedance response tends towards a very high value, while in high frequency regions (where $\omega \rightarrow \infty$) there is a tendency towards zero.

On the other hand, as can be seen in Fig. 6b, the response of the IDC-S coated with zeolite corresponded to that of a shunt electrical circuit formed by a capacitor and a resistor. In this case, the impedance could be described by the following expression [24], with $\omega = 2\pi f$:

$$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C^2} - \frac{\omega R^2 C}{1 + \omega^2 R^2 C^2} j \quad (3)$$

where Z is the impedance (Ω), ω is the angular frequency (s^{-1}), C is the capacitance (F), and R is the resistance (Ω). Application of this expression shows that in low frequency regions (where $\omega \rightarrow 0$), there is a plateau corresponding to a constant impedance value for a certain frequency range, resembling the behavior of a resistive

response in an electrical circuit. In high frequency regions (where $\omega \rightarrow \infty$), the impedance tends towards zero. In this work, the IDC-S performance was evaluated in terms of the capacitance response.

5.2. Characterization of the zeolites

The dry zeolites were characterized by nuclear magnetic resonance (NMR), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and surface area measurements according to the Brunauer, Emmett, and Teller (BET) method [23], as shown in Fig. 7a–c.

Solid-state nuclear magnetic resonance experiments based on magic-angle spinning (MAS) method were performed using a Varian Mercury Plus 300 MHz spectrometer, operated at a ^{29}Si Larmor frequency of 59,6132 MHz. For all the ^{29}Si acquisitions, the samples were placed in a 7 mm zirconia rotor sealed with a cap of Kel-F and were analyzed at $\omega_r/2\pi = 3.5$ kHz. The zeolite showed a peak at -88.70 ppm (Fig. 7a), representing the presence of Si(3Al) environments. This analysis revealed a Si/Al ratio of 1.28.

Fig. 7b shows a scanning electron micrograph of zeolite LTA, with the grains presenting rectangular polyhedral forms.

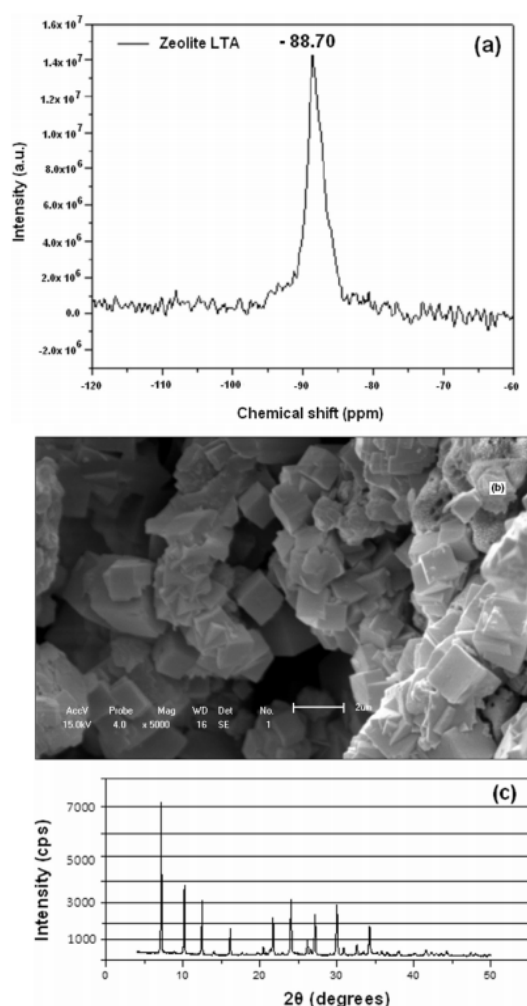


Fig. 7. Characterization of zeolites: (a) NMR spectrum; (b) X-ray diffractogram; (c) scanning electron micrograph (SEM).

The X-ray diffractogram of zeolite LTA (Fig. 7c) showed characteristic peaks at 2θ of 7.18°, 10.17°, 12.46°, 16.11°, 21.67°, and 27.11°, corresponding to the [200], [220], [222], [420], [600], and [642] crystallographic planes, respectively [23]. The parameters obtained for the zeolite samples are shown in Table 1.

5.3. Humidity response according to frequency

Firstly, the zeolite LTA-coated IDC-S was exposed to streams of dry nitrogen and then 300 ppm H₂O in N₂, in order to study the

capacitance changes over a frequency range from 10 Hz to 5 MHz. The results (Fig. 8) showed that the capacitance remained fairly constant throughout the frequency range. However, for all frequencies, there was a clear increase in capacitance as the water vapor concentration was increased from 0 to 300 ppm H₂O.

5.4. Humidity response according to time

Fig. 9a (lower curve) shows the response of the bare IDC-S device as a function of time, at a fixed frequency of 1 kHz and under different conditions of humidity and temperature. A sequence of preliminary experiments was performed in order to evaluate the capacitance response at frequencies from 10 Hz to 5 MHz. An operating frequency of 1 kHz was selected for measurements as a function of time, since the capacitance showed a stable response in a wide frequency range for both dry and wet N₂ streams.

The responses were measured during a total period of 240 min, supplying a flow of dry nitrogen during the first 150 min, followed by a flow of wet nitrogen containing 300 ppmv of water (indicated by the green square in Fig. 9a - between 150 and 240 min). For both nitrogen flows, the temperature was adjusted stepwise to 25, 50, and 100 °C in each 30 min interval.

It can be seen that the bare IDC-S device (lower curve in Fig. 9a) was sensitive to temperature changes in both the absence and presence of humidity. The capacitance changed significantly between the different temperature steps, indicating that the device was highly sensitive to temperature. However, it did not show any change in capacitance (at a given temperature) following the introduction of 300 ppmv water vapor, indicating poor sensitivity to humidity changes, in the absence of zeolite deposited on the surface.

The upper curve in Fig. 9a shows the response according to time of the IDC-S device coated with zeolite LTA. In contrast to the response obtained for the device without zeolite, it can be seen that each increase in the water vapor concentration was clearly detected by the zeolite-coated sensor. In this case, there were clear changes in capacitance as a function of both temperature and water content, as shown, for example, by the green line (at 100 °C) and the brown line (at 50 °C) of the curve (Fig. 9a). This demonstrated that the zeolite acted as a highly sensitive layer on the sensor, greatly improving performance, compared to the sensor without zeolite. The green and brown lines in Fig. 9a represent the mean values at 100 °C and 50 °C, respectively, at constant humidity (0 or 300 ppmv H₂O in N₂).

At a temperature of 25 °C, although not clearly perceptible in the upper curve (Fig. 9a), comparison of the capacitances with dry and wet N₂ revealed a slight difference, with mean values of 10.080 and 10.013 pF, respectively, corresponding to an approximately 0.7% (−0.07 pF) decrease with wet N₂. The square root of the variance was used to calculate the sample standard deviation, and it was found there was no overlap between the mean values for dry and wet conditions. This was indicative of a trend, despite the noise in the data. The capacitance values obtained at a temperature of 25 °C were 10.080 ± 0.03 pF (dry N₂) and 10.013 ± 0.03 pF (wet N₂).

In agreement with previous findings [11], there was a decrease of the capacitance comparing, for example, the responses at 100 °C before and after the introduction of 300 ppmv H₂O in N₂. It can be

Table 1
Parameters of Zeolite samples used as sensing layer.

Sample	Zeolite type	Si/Al	Cation	Specific area (BET) (m ² /g)	Pore total volume (cm ³ /g)	Pore mean diameter (Å)
NaA	A/LTA	1.28	Na	24.24	2.92×10^{-2}	24.1019

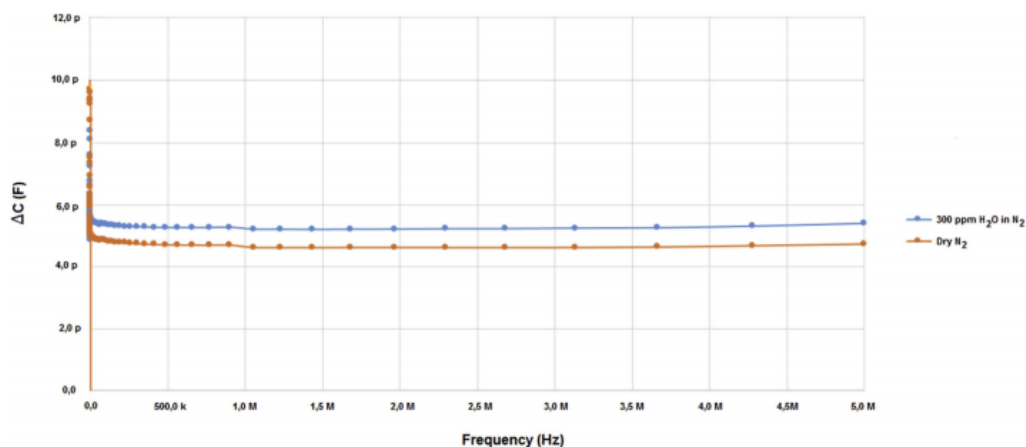


Fig. 8. Effect of the applied frequency on the response of the humidity.

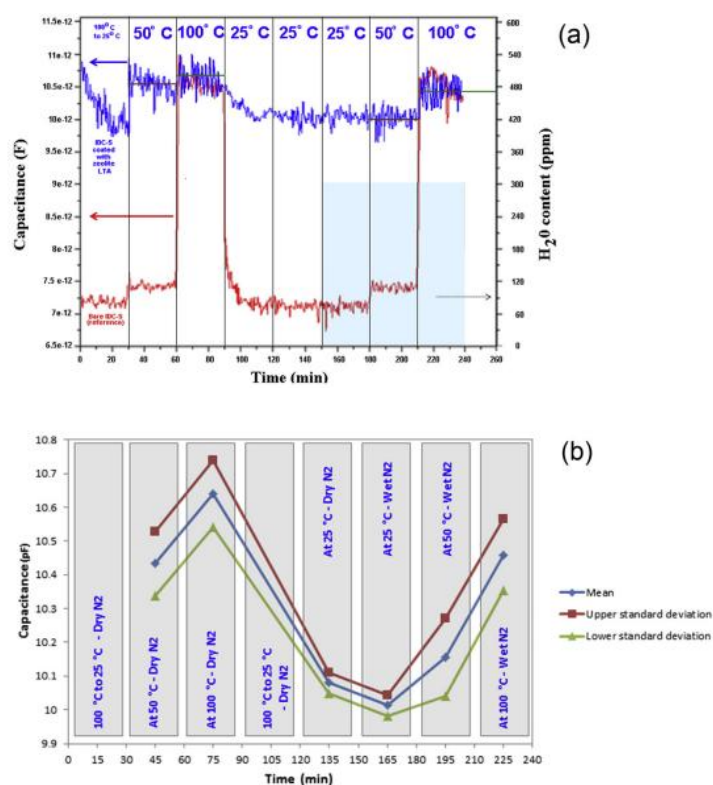


Fig. 9. a. Sensor response to temperature and humidity changes. Influence of temperature changes under constant humidity (0 or 300 ppm in N_2). b. Mean and standard deviation (capacitance statistics).

seen that even with higher permittivity, the presence of wet N_2 caused the capacitance to decrease, compared to the value obtained with dry N_2 . This could be explained by the fact that in the presence of humidity and the zeolite, the sensor behaved as a shunt electrical circuit formed by a capacitor and a resistor, so the changes in both the resistance and the capacitance of the equivalent circuit caused a

decrease in the total capacitive reactance as measured by the impedance analyzer.

Alternatively, the response could be determined by statistical analysis of the differences in capacitance for each 30 min interval, as shown in Fig. 9b. The intervals 0–30 min and 90–120 min were not considered in these analyses, due to the substantial change in

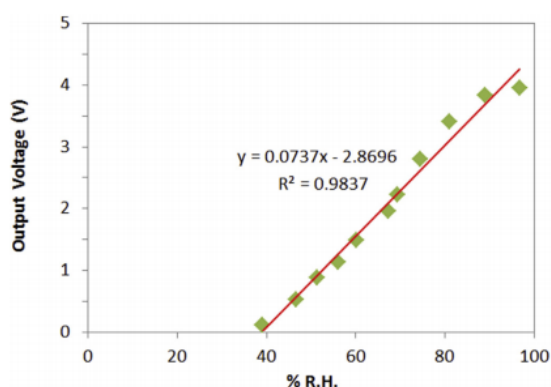


Fig. 10. Calibration curve of device based on ZSM-5 at room temperature (roughly 25 °C).

the temperature applied in these regions (from 100 °C to 25 °C). The standard deviation upper and lower limits, as well as the mean values, clearly demonstrated that although there was a positive correlation between the variables involved (capacitance and temperature), the capacitance decreased after the introduction of water vapor (300 ppmv H₂O). This could be explained by the desorption of a significant quantity of water molecules (especially those weakly bound to the zeolite pores) from the zeolite surface, due to the increase of temperature from 25 °C to 100 °C, which directly affected the capacitance [1].

In the second stage of this work, evaluation was made of a humidity sensor based on ZSM-5 zeolite (Zeolite Socony Mobil - 5), in order to determine how a device that utilized a zeolite film less hydrophilic than zeolite LTA would respond to different environmental conditions. Preliminary tests showed that the sensor presented a linear voltage response according to H₂O concentration, at room temperature (~25 °C), and provided good performance in a humidity range from 39% RH to 96% RH (Fig. 10). In these experiments, the samples were placed in a chamber with controlled temperature and humidity, and a function generator was used to provide the excitation frequency and voltage. Measurements of the capacitor voltage and the circuit current were performed using an oscilloscope.

It can be seen from Fig. 10 that the sensor presented a linear response to humidity, described by the following expression:

$$V_{out} = (0.0737 \times \% RH) + 2.8696, \text{ with } R^2 = 0.9837 \quad (4)$$

The limit of detection obtained for this sensor based on ZSM-5 zeolite (~7.32% RH) was lower than the values reported previously for polyimide materials (generally below 20% RH) and most TiO₂-based sensors (from 10% to 30% RH) [25].

6. Conclusions

IDC-S devices based on LTA-type zeolite were produced using gold electrodes on an alumina substrate. IS measurements performed at different temperatures (from 25 to 100 °C), in dry and

wet environments, demonstrated that the devices were suitable for the detection of very low levels of humidity. The presence of the LTA-type zeolite film deposited on the IDC-S played a crucial role in enhancing the sensor performance, which could be explained by the highly hydrophilic nature of the zeolite (Si/Al = 1.28).

In addition, IDC-S devices based on ZSM-5 zeolite were produced with gold electrodes on an alumina substrate. Preliminary tests with these devices showed that at higher humidity, the sensor presented linear behavior in terms of the change in capacitor voltage as a function of humidity, indicating that the zeolite-based sensor was capable of detecting humidity at the levels required for environmental monitoring (~39% RH - 96% RH). The sensor based on ZSM-5 zeolite presented an improved detection limit (~7.32% RH), compared to sensors based on other materials such as polyimide (below 20% RH) and TiO₂ (from 10% to 30% RH).

Acknowledgements

Liquid crystal laboratory of Physics department from State University of Maringá and Center for Semiconductor Components – CCS – Unicamp.

References

- [1] M. Urbriztondo, I. Pellejero, A. Rodriguez, M.P. Pina, J. Santamaria, *Sens. Actuators B Chem.* 157 (2011) 450–459.
- [2] D. Granozio, Humidity Sensor, Application Report Texas Instruments, July 2014. SNA0216.
- [3] Z.M. Rittersma, *Sens. Actuators A* 96 (2002) 196–210.
- [4] K. Alberti, F. Fetting, *Sens. Actuators B* 21 (1994) 39–50.
- [5] A.V. Mamishev, K. Sundara-Rajan, F. Yang, Y. Du, M. Zahn, *Interdigital Sens. Trans. IEEE Proc.* 92 (2004) 808–845.
- [6] N. Tesla, Electric condenser, U.S. Patent 464 667, 1891.
- [7] A. Boukezzata, A. Keffous, G. Nezzal, N. Gabouze, M. Kechouane, K. Zaafane, A. Hammouda, P. Simon, H. Menari, *Sens. Actuators B Chem.* 176 (2013) 1183–1190.
- [8] H.C. Lee, C.Y. Wang, C.H. Lin, *Sens. Actuators B Chem.* 191 (2014) 204–210.
- [9] D. Zhang, J. Tong, B. Xia, Q. Xue, *Sens. Actuators B Chem.* 203 (2014) 263–270.
- [10] L. Chen, J. Zhang, *Sens. Actuators A Phys.* 178 (2012) 88–93.
- [11] M.A. Kashia, A. Ramazania, H. Abbasian, A. Khayyatian, *Sens. Actuators A Phys.* 174 (2012) 69–74.
- [12] H.Y. Wang, Y.Q. Wang, Q.F. Hu, X.J. Li, *Sens. Actuators B Chem.* 166–167 (2012) 451–456.
- [13] M. Sheng, L. Gu, R. Kontic, Y. Zhou, K. Zheng, G. Chen, X. Mo, G.R. Patzke, *Sens. Actuators B Chem.* 166–167 (2012) 642–649.
- [14] J. Tu, N. Li, W. Geng, R. Wang, X. Lai, Y. Cao, T. Zhang, X. Li, S. Qiu, *Sens. Actuators B Chem.* 166–167 (2012) 658–664.
- [15] M.Z. Yang, C.L. Dai, D.H. Lu, *Sensors* 10 (2010) 10095–10104.
- [16] U. Simon, M.E. Franke, *Microporous Mesoporous Mater.* 41 (2000) 1–36.
- [17] L.E.B. Ribeiro, G.P. Alcantara, C.M.G. Andrade, F. Fruett, *Sens. Trans.* 193 (2015) 80–85.
- [18] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use*, first ed., Wiley, New York, 1974.
- [19] G. G. Pace, A.M. Rendón, G.R. Fuentes, *Zeolitas: Características, Propiedades Y Aplicaciones Industriales*, second ed., Editorial Innovación Tecnológica – Facultad de Ingeniería, UCV, Venezuela, 2000.
- [20] J.M. Newsam, in: A.K. Cheetham, P. Day (Eds.), *Solid State Chemistry: Compounds*, Oxford University Press, New York, 1992, pp. 234–280.
- [21] Scott M. Auerbach, Kathleen A. Carrado, Prabir K. Dutta, *Handbook of Zeolite Science and Technology*, Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 2003.
- [22] J.S.C. Junior, F. Fruett, A. Flacker, *Electromech. Soc.* 23 (2009) 327–334.
- [23] P.H.Y. Cordeiro, N.R.C.F. Machado and C.F. da Silva, report Catalysts Ag/Zeolite and its Application in Active Polymeric Dressings for the Treatment of Burns, Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program, State University of Maringá, presented in June, 17th 2014.
- [24] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications* Wiley-interscience, Hoboken, New Jersey, 2005.
- [25] Z. Chen, C. Lu, *Sens. Lett.* 3 (2005) 274–295.